

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
	)	
Junichi YAMANOUCI et al.	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
	)	
Filed: March 8, 2001	)	
	)	
For: COLORING COMPOSITION, INK-JET	)	
AND INK JET RECORDING METHOD	)	
	)	
	)	
	)	

J1046 U.S. PRO  
09/800776  
03/08/01  
E.A.9  
4/5/02  
#2

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Nos. 2000-078518 and 2000-203856;

Filed: March 21, 2000 and July 5, 2000

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: March 8, 2001

By: 

Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

J1046 U.S. PRO  
09/800776  
03/08/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

#2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-203856

出 願 人

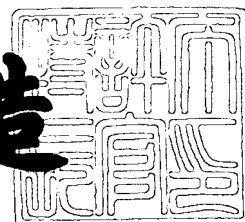
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2000年12月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3101225

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00496

【提出日】 平成12年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株  
                                式会社内

    【氏名】 山之内 淳一

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株  
                                式会社内

    【氏名】 山田 真人

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100085279

    【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 78518

【出願日】 平成12年 3月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット用インクおよびインクジェット記録方法

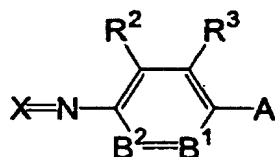
【特許請求の範囲】

【請求項1】 非イオン性の油溶性ポリマー、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒および油溶性染料を含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなる着色微粒子分散物。

【請求項2】 油溶性染料が下記一般式（I）で表されることを特徴とする請求項1に記載の着色微粒子分散物。

一般式（I）

【化1】



（式中、Xはカラーカプラーの残基、Aは $-NR^4R^5$ またはヒドロキシ基を表わし、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $B^1$ は $=C(R^6)-$ または $=N-$ を表わし、 $B^2$ は $-C(R^7)=$ または $-N=$ を表わし、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ および $R^7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ または $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表し、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ および $R^{71}$ はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ および $R^6$ と $R^7$ は互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項3】 非イオン性の油溶性ポリマーがビニルポリマーであることを特徴とする請求項1または2に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 4】 疎水性高沸点有機溶媒の 25℃における比誘電率が 3～12 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 5】 疎水性高沸点有機溶媒の着色微粒子における含有量が 25 質量%以上である請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 6】 着色微粒子分散物における分散粒子の平均粒子径が 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物を含むインクジェット用インク。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 9】 支持体上に多孔性無機顔料を含むインク受容層を設けた被記録材料上に記録を行うこと特徴とする請求項 8 に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は着色微粒子分散物、及び該着色微粒子分散物を含むインクジェット用インクならびにそれを用いたインクジェット記録方法に関し、さらに詳しくは、色再現性が良好であり、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、及びサーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インクならびにインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット用インクとしては油性、水性、固体状インクが知られているが、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。しかし

、前記水性インクの多くは分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性、色濃度が高いという利点があるものの染料が水溶性であるため、耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、また耐光性が悪いという問題がある。

## 【 0 0 0 3 】

そこで、上記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば特開昭 5 6 - 1 5 7 4 6 8 号、特開平 4 - 1 8 4 6 8 号、同 8 - 1 8 3 9 2 0 号、同 1 0 - 1 1 0 1 2 6 号、同 1 0 - 1 9 5 3 5 5 号等の公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいえず、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こしやすいなどの問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に色相が十分でなく、特にマゼンタ成分の色相が十分でないため、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

さらに、最近では、インクジェット記録方法において、高画質化を目的として、表面に多孔質無機顔料を含むインク受容層を設けた記録紙（いわゆる写真画質用紙）を用いる場合があるが、上記の顔料や分散染料を用いた水性インクでは、前記写真画質用紙への染み込み性に乏しく、形成画像を手でこすると表面から顔料や染料が剥離し易いという欠点がある。

## 【 0 0 0 4 】

また、特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号、特開平 6 - 3 4 0 8 3 5 号、同 7 - 2 6 8 2 5 4 号、同 7 - 2 6 8 2 5 7 号、同 7 - 2 6 8 2 6 0 号の各公報には、ポリウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらに記載の分散物では、分散粒子に所望の濃度の染料を内包させると、十分な分散安定性が得られないという問題がある。また、前記写真画質用紙を用いた場合に生じる剥離の問題についても未だ解決されていない。

## 【 0 0 0 5 】

更に、特開平 1 0 - 2 7 9 8 7 3 号公報には、アクリル系ポリマーと油溶性染料を有機溶媒に溶解し、分散後に有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作製する方法が開示されている。しかし、記録画像品質、特に写真画質用の紙

媒体に記録した際の記録画像品質や連続記録における安定性に問題がある。また、分散物の経時安定性も充分であるとはいえないのが実情である。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、取り扱い性、臭気、安全性、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れるとともに、耐水性、耐光性、インクの浸透性が良好で印字直後の汚れがなく、インク経時による染料の安定性に優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供することを目的とする。また、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起すことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙、特に写真画質用紙への浸透性に優れ、発色性・色調に優れるとともに、耐水性および耐光性にも優れた画像を形成し得るインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

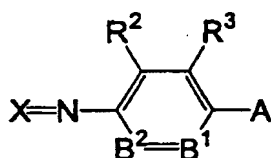
<1> 非イオン性の油性ポリマー、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒および油性染料を含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなる着色微粒子分散物。

<2> 油性染料が下記一般式(I)で表されることを特徴とする<1>に記載の着色微粒子分散物。

## 【0008】

一般式(I)

【化2】





## 【0009】

式中、Xはカラーカプラーの残基、Aは $-NR^4R^5$ またはヒドロキシ基を表わし、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $B^1$ は $=C(R^6)-$ または $=N-$ を表わし、 $B^2$ は $-C(R^7)=$ または $-N=$ を表わし、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ および $R^7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ または $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表し、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ および $R^{71}$ はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ および $R^6$ と $R^7$ は互いに結合して環を形成してもよい。）

## 【0010】

<3> 非イオン性の油溶性ポリマーがビニルポリマーであることを特徴とする<1>または<2>に記載の着色微粒子分散物。

<4> 疎水性高沸点有機溶媒の25℃における比誘電率が3～12であることを特徴とする<1>または<2>に記載の着色微粒子分散物。

<5> 疎水性高沸点有機溶媒の着色微粒子における含有量が25質量%以上である<1>から<4>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物。

<6> 着色微粒子分散物における分散粒子の平均粒子径が100nm以下であることを特徴とする<1>から<5>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物。

## 【0011】

<7> <1>から<6>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有するインクジェット用インク。

<8> <7>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

<9> 支持体上に多孔性無機顔料を含むインク受容層を設けた被記録材料上に

記録を行うこと特徴とする< 8 >に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

(着色微粒子分散物)

本発明の着色微粒子分散物は、非イオン性の油溶性ポリマー、沸点 1 5 0 ℃以上の疎水性高沸点有機溶媒および油溶性染料を含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなる。

【 0 0 1 3 】

ー油溶性染料ー

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料；などが使用可能である。その他、キノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等の染料種も使用可能である。

【 0 0 1 4 】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、マゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントン染料のようなカルボニウム染料；例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料；例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料；などが使用可能である。

【 0 0 1 5 】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、シアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；インジゴ・チオインジゴ染料；などが使用可能である。

## 【 0 0 1 6 】

前記各染料は構造中にクロモフォアを有するが、本発明には、該クロモフォアの一部が解離することによって初めて各色相（イエロー、マゼンタ、シアン等）に発色する染料を使用することもできる。解離するカウンターカチオンとしては、アルカリ金属のカチオン、アンモニウムイオン等の無機カチオンであってもよいし、ピリジニウムイオン、4級アンモニウムイオン等の有機カチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

## 【 0 0 1 7 】

以下に限定されるものではないが、油溶性染料の好ましい具体例としては、C. I. ソルベント・ブラック 3, 7, 27, 29 および 34；C. I. ソルベント・イエロー 14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93 および 162；C. I. ソルベント・レッド 1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132 および 218；C. I. ソルベント・バイオレット 3；C. I. ソルベント・ブルー 2, 11, 25, 35 および 70；C. I. ソルベント・グリーン 3 および 7；並びに C. I. ソルベント・オレンジ 2 等が挙げられる。これらの中でも特に好ましいものは、Nubian Black PC-08 50、Oil Black HBB、Oil Yellow 129、Oil Yellow 105、Oil Pink 312、Oil Red 5B、Oil Scarlet 308、Vali Fast Blue 2606、Oil Blue BOS（オリエント化学（株）製）、Neopen Yellow 075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue 808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238（BASF社製）等である。

## 【 0 0 1 8 】

また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224および237; C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119および163; C. I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356および362; C. I. ディスパーズバイオレット33; C. I. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365および368; C. I. ディスパーズグリーン6:1および9; 等が挙げられる。

## 【0019】

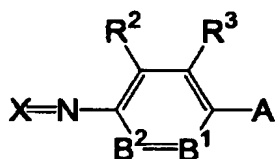
中でも、前記油溶性染料としては、カラー写真材料に利用される、酸化により現像主薬とカプラーとから生成する色素が好ましく、中でも、下記一般式(I)で表される色素が好ましい。尚、以下に、一般式(I)で表される色素の説明をするが、下記一般式(I)の各基の少なくとも1つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が最も好ましい。

## 【0020】

一般式(I)

## 【化 3】

## 一般式 (I)



## 【0021】

前記一般式 (I) 中、X はカラーカプラーの残基を表し、A は  $-NR^4R^5$  またはヒドロキシ基を表わし、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。A は  $-NR^4R^5$  であるのが好ましい。 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立に水素原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数が 1～18 のアルキル基または炭素原子数が 1～18 の置換アルキル基であることが最も好ましい。

## 【0022】

前記一般式 (I) 中、 $B^1$  は  $=C(R^6)-$  または  $=N-$  を表わし、 $B^2$  は  $-C(R^7)=$  または  $-N=$  を表わす。 $B^1$  および  $B^2$  が同時に  $-N=$  にならないのが好ましく、 $B^1$  が  $=C(R^6)-$ 、 $B^2$  が  $-C(R^7)=$  であるのがより好ましい。

## 【0023】

前記一般式 (I) 中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  および  $R^7$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$  または  $-NR^{70}SO_2R^{71}$  を表し、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$  および  $R^{71}$  はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。

## 【0024】

$R^2$  および  $R^7$  はそれぞれ独立に上記のうち水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基

、 $-OR^{51}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$  または  $-NR^{70}SO_2R^{71}$  であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$  または  $-NR^{68}COR^{69}$  であることがさらに好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数 1~10 のアルキル基または炭素原子数 1~10 の置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数 1~4 のアルキル基、炭素原子数 1~4 の置換アルキル基であることが最も好ましい。

## 【0025】

$R^3$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に上記のうち水素原子、ハロゲン原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数 1~10 のアルキル基、炭素原子数 1~10 の置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数 1~4 のアルキル基、炭素原子数 1~4 の置換アルキル基であることが最も好ましい。

## 【0026】

前記一般式 (I) において  $R^2$  と  $R^3$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^4$  と  $R^5$ 、 $R^5$  と  $R^6$  または  $R^6$  と  $R^7$  は互いに結合して環を形成してもよい。環を形成する組み合わせとしては、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^4$  と  $R^5$  または  $R^5$  と  $R^6$  の組み合わせが好ましい。 $R^2$  と  $R^3$  または  $R^6$  と  $R^7$  が互いに結合して形成する環は、5員環または6員環であることが好ましい。環は芳香族環（例、ベンゼン環）または不飽和複素環（例、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環）であることが好ましい。 $R^3$  と  $R^4$  または  $R^5$  と  $R^6$  が互いに結合して形成する環は、5員環または6員環であることが好ましい。環の例にはテトラヒドロキノリン環およびジヒドロインドール環が含まれる。 $R^4$  と  $R^5$  が互いに結合して形成する環は5員環または6員環であることが好ましい。環の例にはピロリジン環、ピペリジン環およびモルホリン環が含まれる。

## 【0027】

本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換

アラルキル基を意味する。

【0028】

アルキル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキル基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～18であることがさらに好ましい。

置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。

アルケニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は2～20であることが好ましく、2～18であることがさらに好ましい。

置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。

アルキニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は2～20であることが好ましく、2～18であることがさらに好ましい。

置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である

アラルキル基および置換アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分は下記アリール基と同様である。

【0029】

置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ および $-SO_2NR^{119}R^{120}$ が含まれる。 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ 、 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ および $R^{120}$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。

置換アラルキル基のアリール部分の置換基の例は、下記置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0030】

本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基

が特に好ましい。

置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。

置換アリール基の置換基の例にはハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ および $-SO_2NR^{129}R^{130}$ が含まれる。 $R^{121}$ 、 $R^{122}$ 、 $R^{123}$ 、 $R^{124}$ 、 $R^{125}$ 、 $R^{126}$ 、 $R^{127}$ 、 $R^{128}$ 、 $R^{129}$ および $R^{130}$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

### 【0031】

本明細書において、複素環基には飽和または不飽和複素環を有する基の双方が含まれる。複素環は5員または6員環であるのが好ましい。また、複素環には、脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子としては、B、N、O、S、Se、およびTeが含まれる。中でも、ヘテロ原子としては、N、OおよびSが好ましい。複素環を構成している原子のうち、炭素原子が遊離の原子価（一価）を有する（複素環基は炭素原子において結合する）複素環基が好ましい。飽和複素環の例には、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1,3-ジオキサラン環および1,3-チアゾリジン環が含まれる。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびキノリン環が含まれる。

### 【0032】

複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例にはハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ および $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が含まれる。 $R^{131}$ 、 $R^{132}$ 、 $R^{133}$ 、 $R^{134}$ 、 $R^{135}$ 、 $R^{136}$ 、 $R^{137}$ 、 $R^{138}$ 、 $R^{139}$ および $R^{140}$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。

### 【0033】

前記一般式（I）中、Xはカラーカプラーの残基を表す。前記一般式（I）で表される色素は、現像主薬の酸化体とカプラーとが反応することによって生成す



るが、Xはカプラー由来の基を表す。ここでカプラーとは、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応し得る化合物をいう。より具体的な説明は、「写真工学の基礎—銀塩写真編—」日本写真学会編（1979年、コロナ社刊）の「3. 6 カプラーと関連物質」の204頁～222頁に記載されている。ここで、現像主薬とは、その酸化体がカプラーとカップリング反応して、シアン、マゼンタまたはイエローのアゾメチン色素、インドアニリン色素等を生成し得る化合物をいう。例えば、p-フェニレンジアミン誘導体、p-アミノフェノール誘導体等（好ましくは、p-フェニレンジアミン誘導体）を挙げることができる。より具体的な説明は、「写真工学の基礎—銀塩写真編—」日本写真学会編（1979年、コロナ社刊）の「4. 3 カラー写真の現像処理」の345頁～354頁に記載されている。

## 【0034】

イエローカプラーとしては、米国特許第3, 933, 501号、同4, 022, 620号、同4, 326, 024号、同4, 401, 752号、同4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同1, 476, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同4, 314, 023号、同4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号、同502, 424A号の各明細書に記載された式(I)、(II)で表わされるカプラー、同513, 496A号の明細書に記載された式(1)、(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）、同568, 037A号のクレーム1の式(I)で表わされるカプラー、米国特許第5, 066, 576号の明細書のカラム1の45～55行に記載された一般式(I)で表わされるカプラー、特開平4-274425号の明細書の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー、欧州特許498, 381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）、同447, 969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特に、Y-1（17頁）、Y-54（41頁））、米国特許4, 476, 219号の明細書のカラム7の36～58行に記載されている式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17, 19（カラム17）、II-24（カラム19））が挙げられる。

## 【0035】

マゼンタカプラーとしては、米国特許4, 310, 619号、同4, 351, 897号、欧州特許73, 636号、米国特許3, 061, 432号、同3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、同No. 24230 (1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4, 500, 630号、同4, 540, 654号、同4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号、特開平3-39737号 (L-57 (11頁右下), L-68 (12頁右下), L-77 (13頁右下)) に記載の化合物、欧州特許456, 257号の明細書に記載の [A-4] -63 (134頁), [A-4] -73, -75 (139頁)、同486, 965号の明細書に記載のM-4, -6 (26頁), M-7 (27頁)、同571, 959A号の明細書に記載のM-45 (19頁)、特開平5-204106号の明細書に記載の (M-1) (6頁)、同4-362631号の段落0237に記載のM-22、米国特許3, 061, 432号、同3, 725, 067号の明細書に記載の化合物が挙げられる。

## 【0036】

シアンカプラーとしては、米国特許4, 052, 212号、同4, 146, 396号、同4, 228, 233号、同4, 296, 200号、欧州特許73, 636号、特開平4-204843号の明細書に記載のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15 (14~16頁) ; 特開平4-43345号の明細書に記載のC-7, 10 (35頁), 34, 35 (37頁), (I-1), (I-17) (42~43頁) ; 特開平6-67385号の明細書の請求項1に記載の一般式 (I a) または (I b) で表わされるカプラーが挙げられる。

## 【0037】

その他、特開昭62-215272号 (91頁)、特開平2-33144号 (3頁, 30頁)、EP 355, 660A (4頁, 5頁, 45頁, 47頁) 記載のカプラーも有用である。

## 【0038】

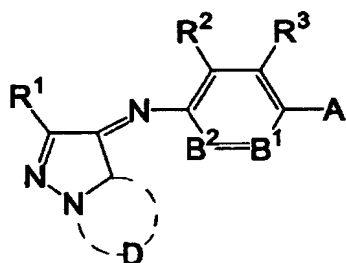
前記一般式 (I) で表される化合物の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式 (II) で表わされる化合物が特に好ましく用いられる。

【0039】

一般式 (II)

【化4】

一般式 (II)



【0040】

前記一般式 (II) 中、 $R^1$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$  または  $-NR^{30}SO_2R^{31}$  を表し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  および  $R^{31}$  はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。また  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $A$ 、 $B^1$  および  $B^2$  は式 (I) と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。

【0041】

前記一般式 (II) 中、 $D$  は脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$  または  $-NR^{100}SO_2R^{101}$  の少なくとも1つで置換されていてもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成してもよい。ここで  $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 、 $R^{86}$ 、 $R^{87}$ 、 $R^{88}$ 、 $R^{89}$ 、 $R^{90}$ 、 $R^{91}$ 、 $R^{92}$ 、 $R^{93}$ 、 $R$

$R^{94}$ 、 $R^{95}$ 、 $R^{96}$ 、 $R^{97}$ 、 $R^{98}$ 、 $R^{99}$ 、 $R^{100}$ および $R^{101}$ はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。

## 【0042】

前記一般式 (II) で表わされる化合物のうち、Aが $-NR^4R^5$ であるものが更に好ましい。

## 【0043】

次に、前記一般式 (II) について更に詳しく説明する。 $R^1$ は前述のうち水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ または $-NR^{30}SO_2R^{31}$ であることが好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^1$ または $-NR^{15}R^{16}$ であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、または置換ジアルキルアミノ基であることがより好ましく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10の置換アルキル基、炭素原子数6～10のアリール基または炭素原子数6～10の置換アリール基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基または炭素原子数1～6の置換アルキル基であることが最も好ましい。

## 【0044】

Dは5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、5員の含窒素複素環の例にはイミダゾール環、トリアゾール環およびテトラゾール環が含まれる。

## 【0045】

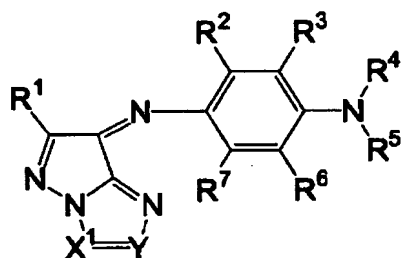
前記一般式 (II) で表わされる化合物の中でも、特に、下記一般式 (III) で表わされる油溶性のピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が好ましい。

## 【0046】

一般式 (III)

【化 5】

一般式 (III)



【0047】

ここで式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は前記一般式 (II) の各々と同義である。また  $X^1$  および  $Y$  はそれぞれ独立に  $-C(R^8)=$  または  $-N=$  を表わし、 $R^8$  は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表わし、 $X^1$  および  $Y$  の一方は必ず  $-N=$  であり、また  $X^1$  と  $Y$  が同時に  $-N=$  となることはない。

【0048】

このとき、 $R^8$  は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数 1～150 の置換アルキル基、炭素数 6～150 の置換アリール基であることがさらに好ましく、炭素数 1～100 の置換アルキル基、炭素数 6～100 の置換アリール基であることが最も好ましい。

【0049】

一般式 (III) で表される化合物の中でも、より好ましくは  $X^1$  が  $-N=$  であり、 $Y$  が  $-C(R^8)=$  となるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物である。

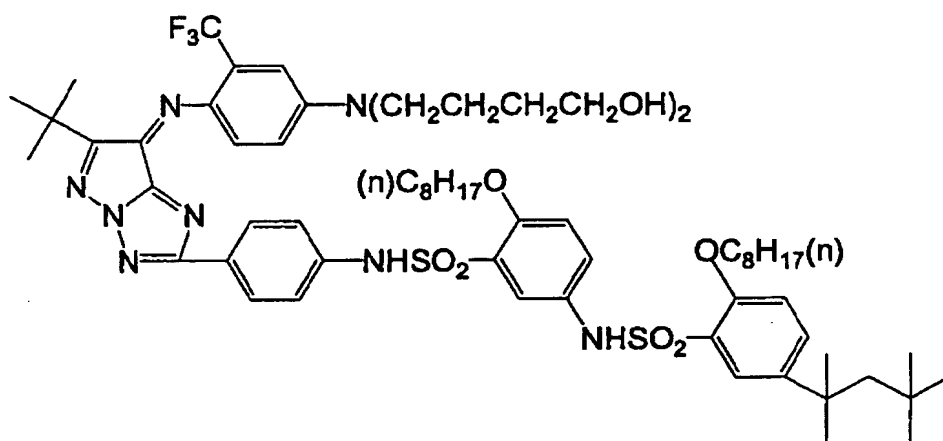
【0050】

以下に、前記一般式 (II) で表わされるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物 (M-1～16) を挙げる。

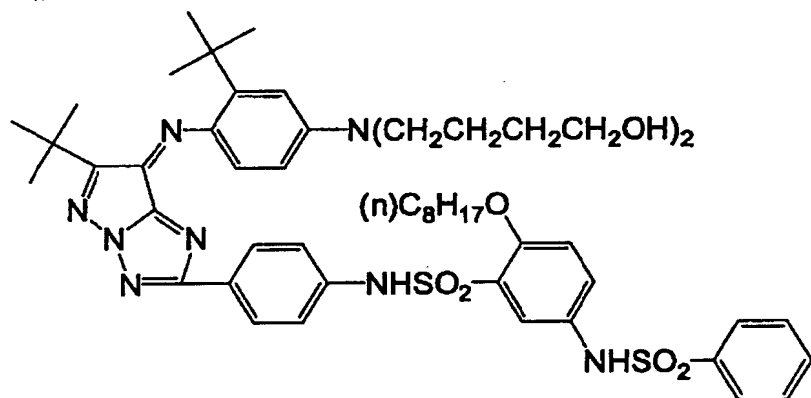
【0051】

【化 6】

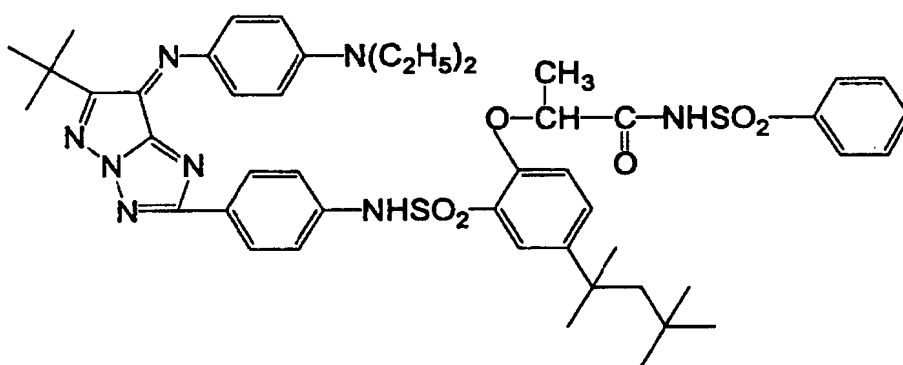
M-1



M-2



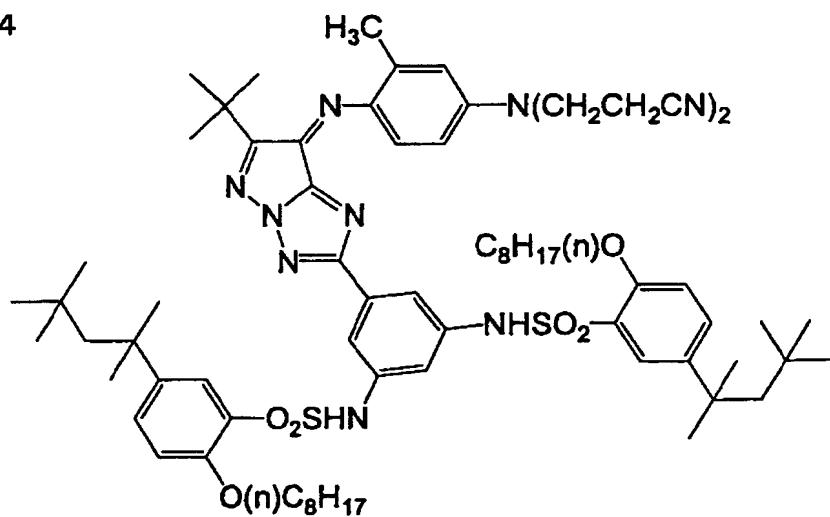
M-3



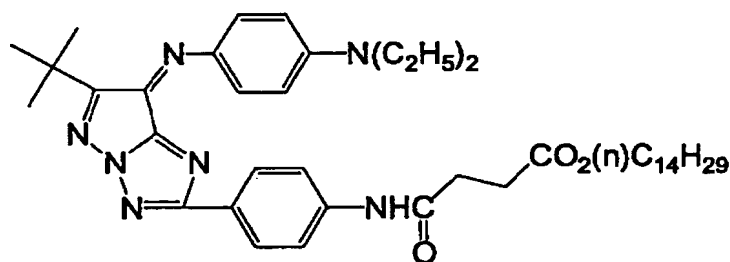
【0052】

【化 7】

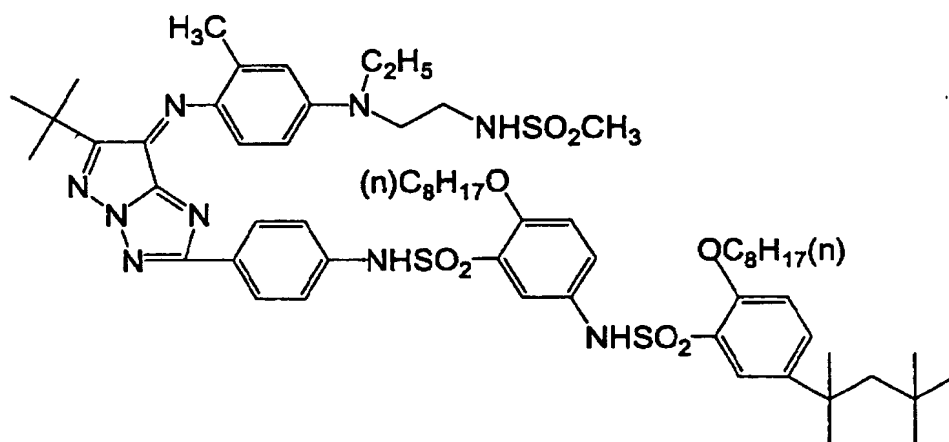
M-4



M-5



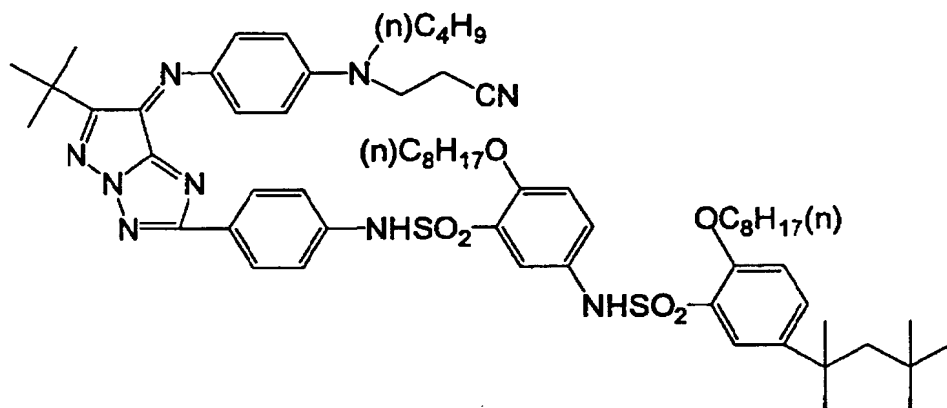
M-6



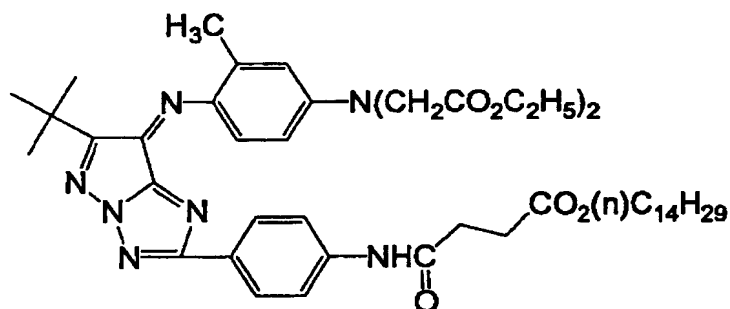
【0053】

【化 8】

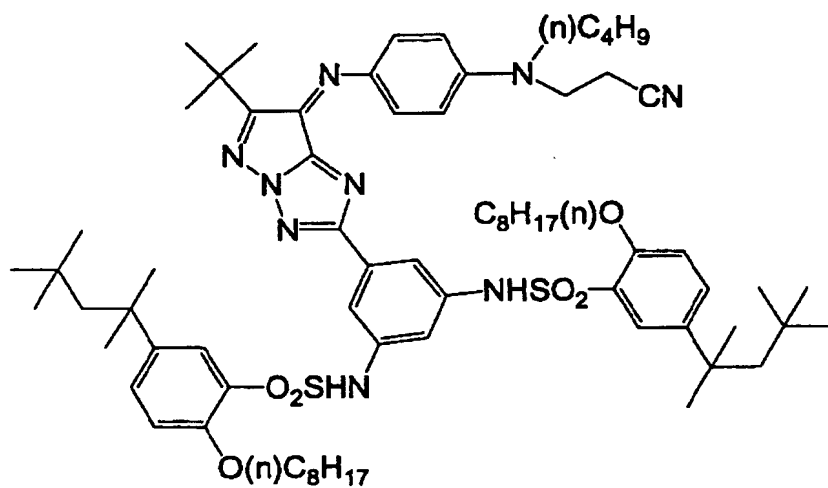
M-7



M-8



M-9

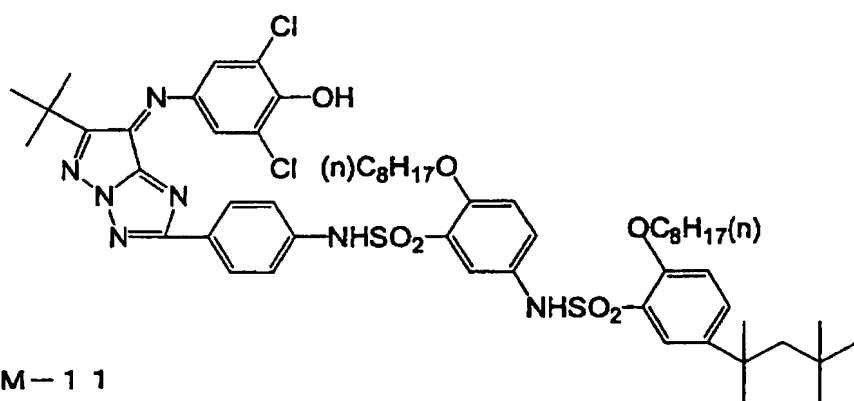


【0054】

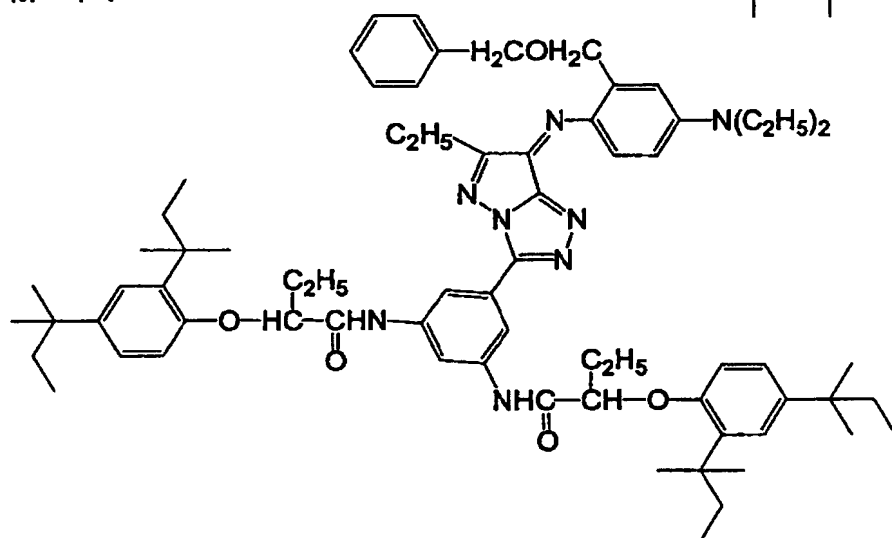


【化 9】

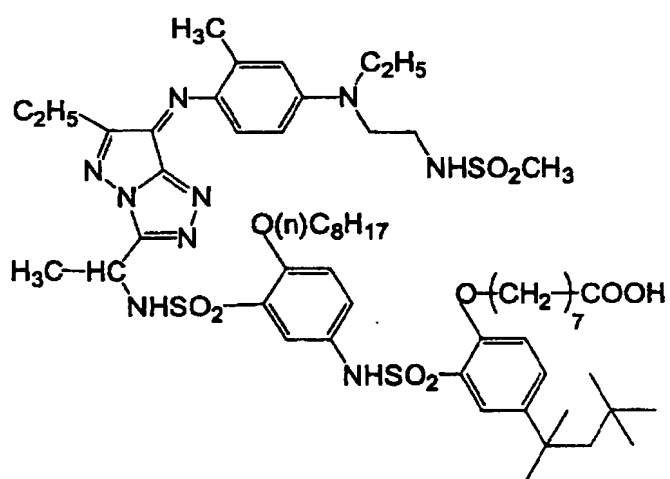
M-10



M-11



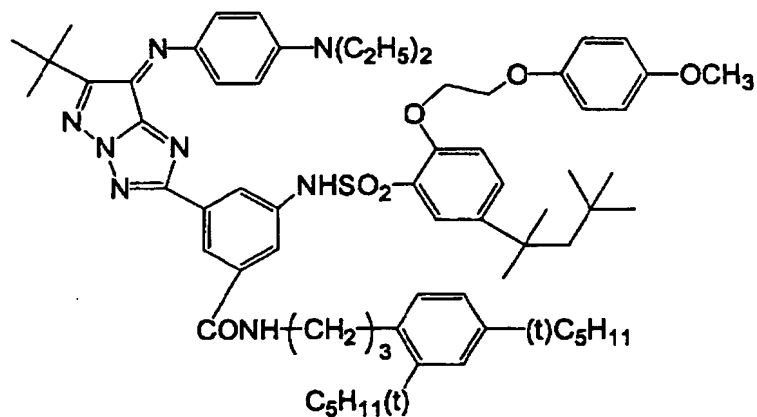
M-12



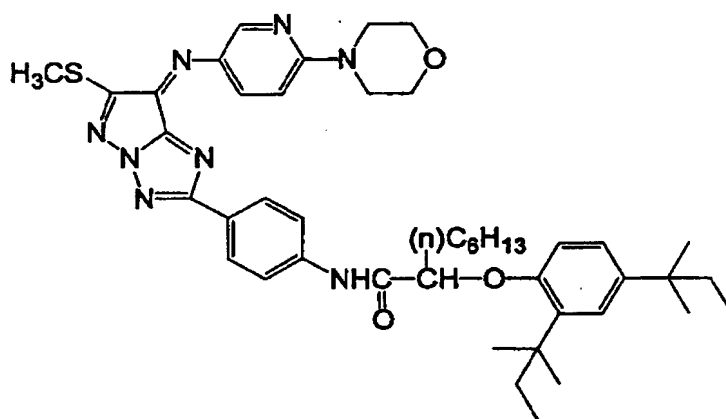
【0055】

【化 10】

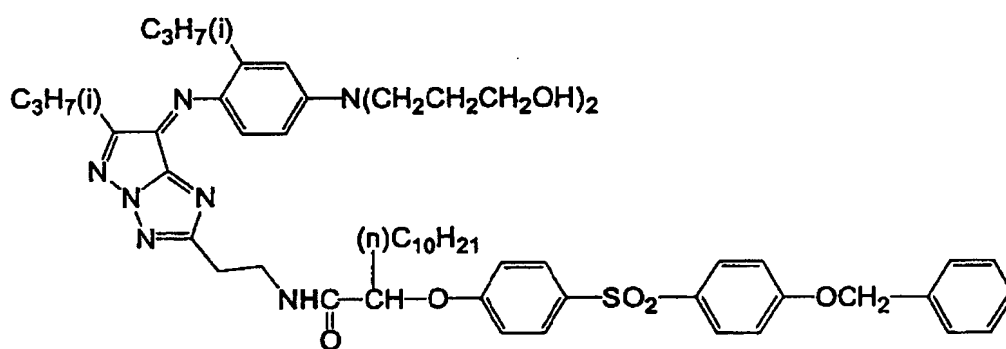
M-13



M-14



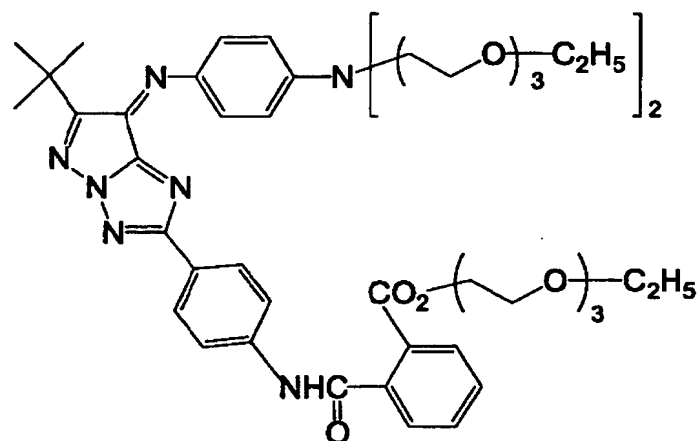
M-15



【0056】

【化 11】

M-16



【0057】

本発明に使用可能な化合物としては、更に特願平11-365189号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】

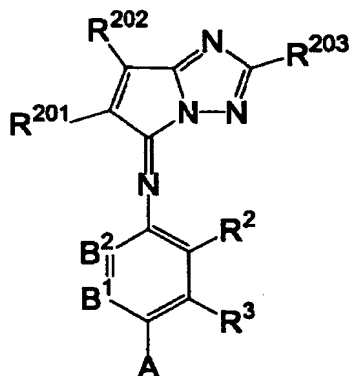
前記一般式(II)で表わされる色素は、例えば特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特願平11-365187号明細書に記載された方法を参考にして合成することができる。

【0059】

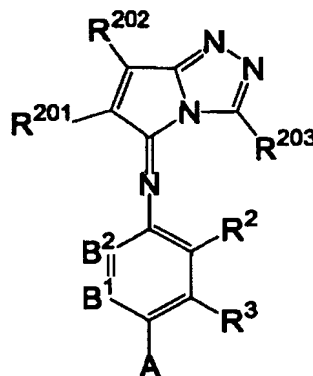
また、シアン染料としては下記式(IV-1)～(IV-4)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物が、特に好ましく用いられる。

【0060】

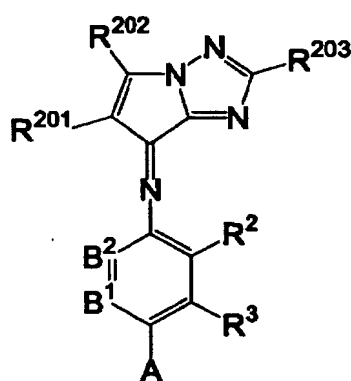
## 【化 12】



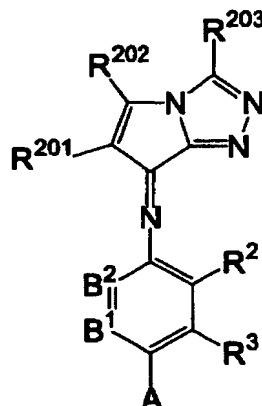
(IV-1)



(IV-2)



(IV-3)



(IV-4)

## 【0061】

式 (IV-1) ~ (IV-4) 中、A、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は式 (I) の各々と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>およびR<sup>203</sup>は各々独立に式 (II) におけるR<sup>1</sup>と同義である。R<sup>201</sup>とR<sup>202</sup>は互いに結合して、環構造を形成してもよい。

## 【0062】

更に、前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のR<sup>201</sup>がハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。そして、ピロロトリアゾールアゾメチン化合物のR<sup>201</sup>およびR<sup>202</sup>のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、更に好ましい。

## 【0063】

色相について更に詳しく説明する。式(IV-1)～(IV-4)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ および $R^2$ 、 $R^3$ 、 $A$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ の組み合わせにより、さまざまな色相を有する。式(IV-1)～(IV-4)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、 $R^{201}$ が電子吸引性の置換基であると、そうでないものと比較して吸収波形がシャープとなり、好ましい。そして電子吸引性の程度が強いほど吸収波形はよりシャープになる。この点から $R^{201}$ はアルキル基やアリール基であるよりもハメット置換定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基であることが好ましい。更にはハメット置換定数 $\sigma_p$ 値が0.45以上の電子吸引性基がより好ましく、0.60以上の電子吸引性基が最も好ましい。

## 【0064】

前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物はマゼンタ色素としても、シアン色素としても用いることができるが、シアン色素として用いるのがより好ましい。尚、式(IV-1)～(IV-4)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても使用することができる。式(IV-1)～(IV-4)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物をシアン色素とするためには、 $R^{201}$ および $R^{202}$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上であることが好ましい。この $\sigma_p$ 値の和が0.70未満であると、吸収極大波長がシアン色素としては短波長であって、人間の目には青色に見え、好ましくない。中でも $R^{202}$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上のものが好ましい。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和は2.0以下が好ましい。

## 【0065】

ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の電子吸引性基

で置換されたアリール基、および複素環を挙げることができる。更に詳しくはアシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えば3-ペンタデシルフェニルスルフィニル）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル、ヘプタフロロプロピル）ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、2,4,6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル）、複素環基（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル）を挙げることができる。

#### 【0066】

ハメット $\sigma_p$ 値が0.45以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、n-オクタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル）、スルファモ

イル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基（0.66）、ニトロ基（0.78）、メタンスルホニル基（0.72）を例として挙げることができる。

## 【0067】

$R^{201}$ および $R^{202}$ の $\sigma_p$ 値の和が0.70以上の組み合わせとしては、 $R^{201}$ がシアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれ、 $R^{202}$ がアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれる組み合わせが好ましい。

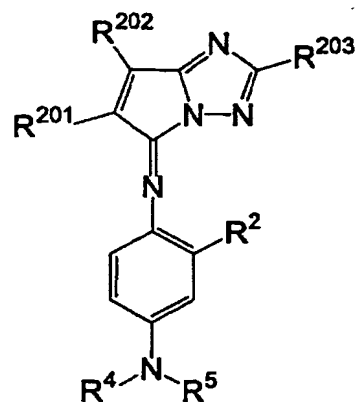
## 【0068】

本発明に用いられるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の好ましい構造は下記一般式（IV-1a）で表わされる化合物であって； $R^2$ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4の置換アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、炭素数1～5のアシルアミノ基、炭素数1～5のアミノカルボニルアミノ基、または炭素数2～5のアルコキシカルボニルアミノ基であり； $R^4$ および $R^5$ は各々独立に水素原子、炭素数1～18のアルキル基または炭素数1～18の置換アルキル基であり； $R^{201}$ および $R^{202}$ は各々独立にハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基を表し、 $R^{203}$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18の置換アルキル基、炭素数6～20の置換または無置換のアリール基である。そして、シアン色素として用いる時は上記のものの中でも、 $R^{201}$ と $R^{202}$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上のものが好ましく、更には $\sigma_p$ 値の和が1.00以上のものが好ましい。本発明に用いられるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の最も好ましいものは、一般式（IV-1a）で表わされる構造であって； $R^2$ が水素原子またはメチル基であり； $R^4$ および $R^5$ は各々独立に炭素数1～5のアルキル基であり； $R^{201}$ がシアノ基であり； $R^{202}$ がアルコキシカルボニル基であり； $R^{203}$ がアリール基で

ある。

【 0 0 6 9 】

【 化 1 3 】



(IV-1 a)

【 0 0 7 0 】

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数については特願平 1 1 - 3 6 5 1 8 8 号明細書に説明があり、本発明の  $\sigma_p$  値もその中で定めるものと同一である。

【 0 0 7 1 】

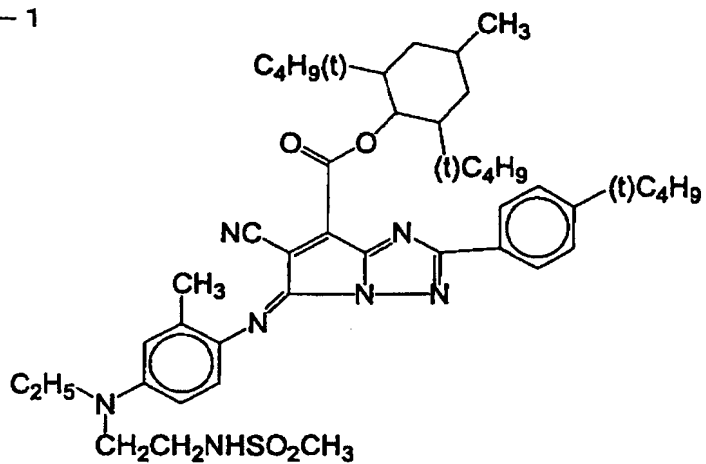
本発明に用いられるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物 (C-1 ~ 9) を挙げるが、これらは、本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。

【 0 0 7 2 】

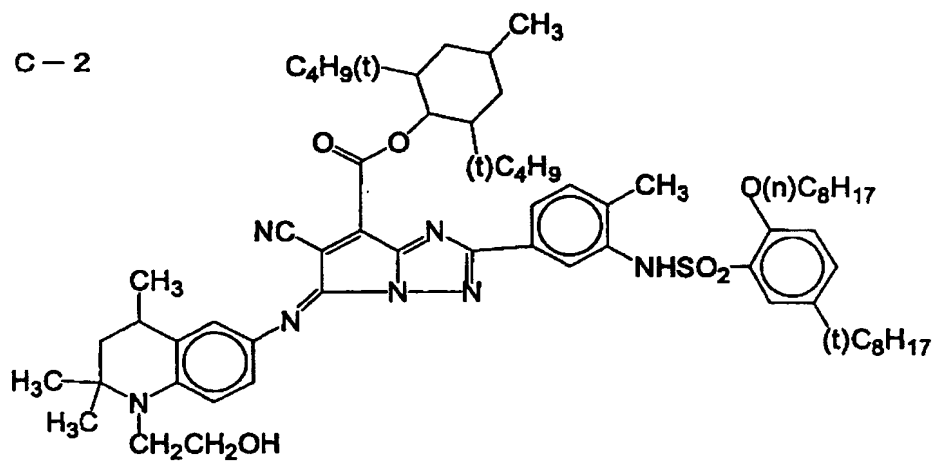


【化 1 4】

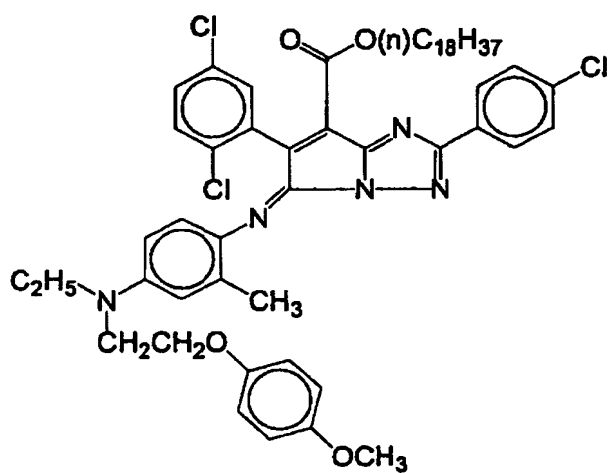
C-1



**C-2**



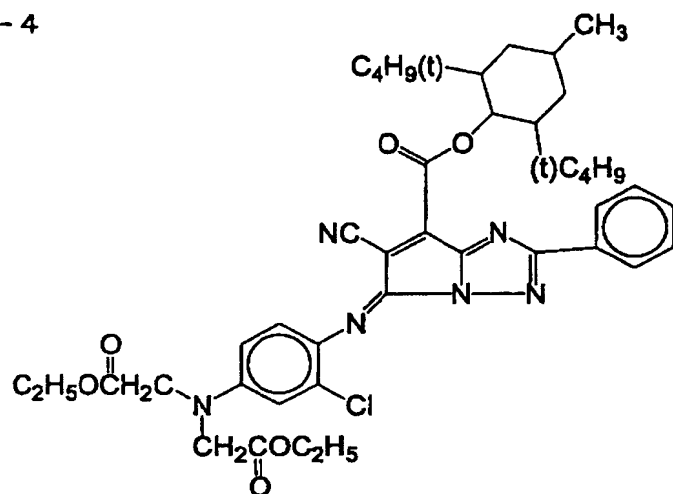
**C - 3**



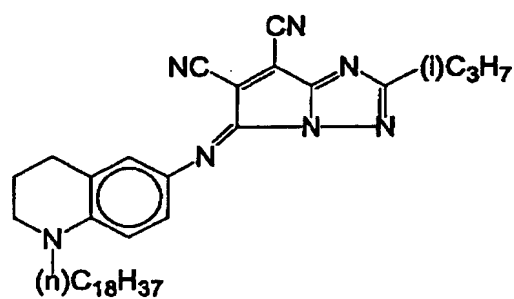
【 0 0 7 3 】

【化 15】

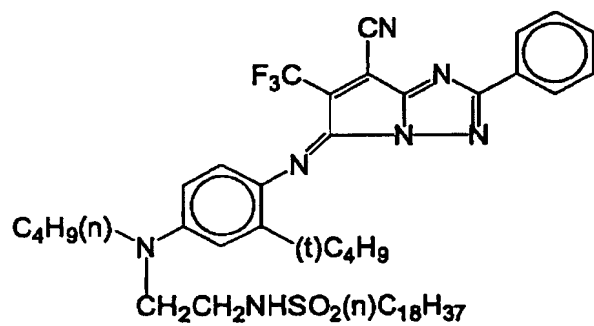
C-4



C-5



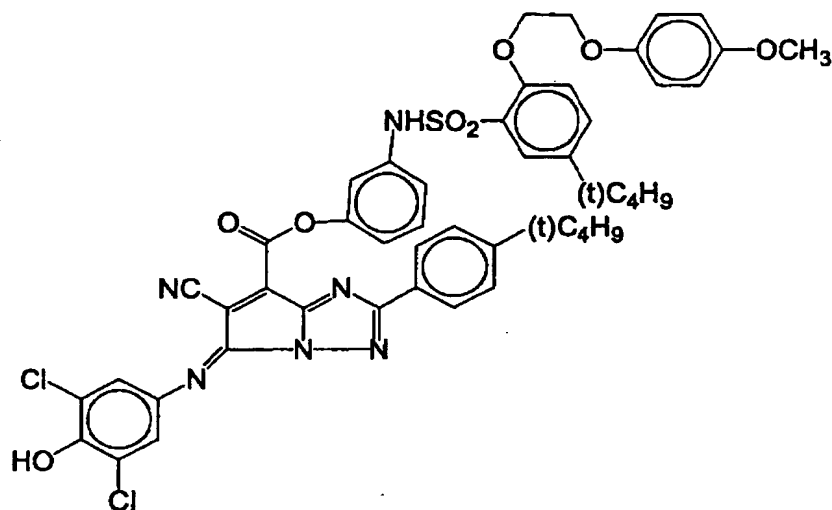
C-6



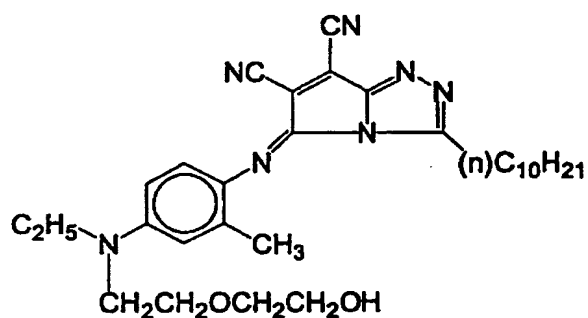
【0074】

【化 16】

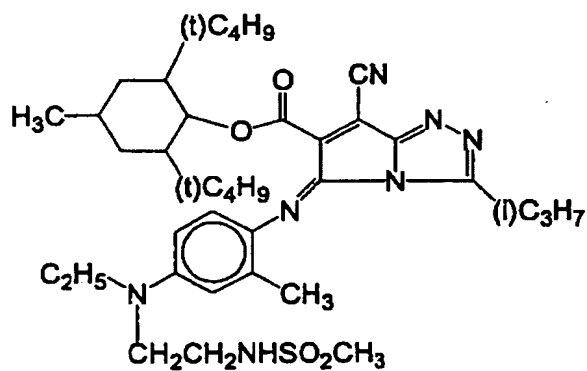
C-7



C-8



C-9



【0075】

本発明に使用可能な化合物としては、更に特願平11-365188号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

## 【0076】

前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン色素は、特開平5-177959号、同9-292679号、同10-62926号公報、および特願平11-365188号明細書に記載の方法を参考に合成することができる。

## 【0077】

## -非イオン性の油溶性ポリマー-

本発明において、非イオン性の油溶性ポリマー（以下、単に「油溶性ポリマー」という場合がある）とは、イオン性の基を有しない油溶性のポリマーをいう。油溶性ポリマーとしては、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）が挙げられる。油溶性ポリマーは、分散性基を有しているのが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点でより好ましい（但し、分散性基は必須ではない）。分散性基としては、ポリエチレンオキシ基、ポリビニルアルコールなどの非イオン性分散性基が挙げられる。

## 【0078】

前記油溶性ポリマーに適用可能なビニルポリマーとしては、例えば、以下のビニルモノマーを重合してなるポリマーが挙げられる。即ち、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類（エステル基は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*tert*-オクチル基、2-クロロエチル基、シアノエチル基、2-アセトキシエチル基、テトラヒドロフルフリル基、5-ヒドロキシペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、3-メトキシブチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2,2,2-テトラフルオロエチル基、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル基、フェニル基、2,4,5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基等）；

## 【0079】

ビニルエステル類、具体的には、置換基を有していてもよい脂肪族カルボン酸ビ

ニルエステル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート等）、置換基を有していてもよい芳香族カルボン酸ビニルエステル（例えば、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等）；

## 【0080】

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、N-モノ置換アクリルアミド、N-ジ置換アクリルアミド（置換基は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、シリル基であり、例えば、メチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル等）；

## 【0081】

メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミド、N-ジ置換メタクリルアミド（置換基は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、シリル基であり、例えば、メチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル等）；

## 【0082】

オレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン等）、スチレン類（例えば、スチレン、メチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン等）、ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等）；等が挙げられる。

## 【0083】

その他のビニルモノマーとして、クロトン酸エステル、イタコン酸エステル、

マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

## 【0084】

また、非イオン性分散性基を含有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマーなどが挙げられる。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰返し数としては、8~50が好ましく、10~30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1~20が好ましく、1~12がより好ましい。

## 【0085】

前記油溶性ポリマーに適用可能なポリウレタンとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とを種々組み合わせて、重付加反応により合成されたポリウレタンが挙げられる。

前記ジオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ヘ

キサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量=200, 300, 400, 600, 1000, 1500, 4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量=200, 400, 1000）、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン等が挙げられる。

## 【0086】

前記ジイソシアネート化合物としては、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）等が挙げられる。

## 【0087】

前記ポリウレタンの合成に使用可能なジオール化合物、ジイソシアネート化合物は、各々1種を単独で使用してもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々2種以上を任意の割合で使用することもできる。

## 【0088】

前記油溶性ポリマーに適用可能なポリエステルとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ジカルボン酸化合物とを種々組み合わせて、重縮合反応により合成されたポリエステルが挙げられる。

前記ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 $\alpha$ ， $\alpha$ -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1，9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ（エチレンテレフタレート）ジカルボン酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸、 $\omega$ -ポリ（エチレンオキシド）ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸等が挙げられる。

#### 【0089】

前記ジカルボン酸化合物は、ジオール化合物と重縮合反応を行う際には、ジカルボン酸のアルキルエステル（例えば、ジメチルエステル）の形で用いるのが好ましい。

#### 【0090】

前記ジオール化合物としては、上記ポリウレタンにおいて例示したジオール類と同様の化合物を用いることができる。

#### 【0091】

前記ポリエステルの合成に使用されるジオール化合物、ジカルボン酸類、およびヒドロキシカルボン酸エステル化合物は、各々1種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々2種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

#### 【0092】

前記油溶性ポリマーに適用可能なポリアミドとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物と、前記ジカルボン酸化合物とを種々組み合わせて、重縮合により合成されたポリアミドが挙げられる。

前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1，3-プロパンジアミン



、1, 2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン等を挙げることができる。

## 【0093】

前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて例示したジカルボン酸類と同様の化合物を用いることができ、特に、ジカルボン酸のエステルを用いるのが好ましい。

## 【0094】

前記ポリアミドの合成に使用されるジアミン化合物、ジカルボン酸類、およびアミノカルボン酸化合物は、各々1種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々2種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

## 【0095】

前記油溶性ポリマーに適用可能なポリウレアとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物と、ジイソシアネート化合物とを種々組み合わせて、重付加反応により合成されたポリウレアが挙げられる。また、ジアミン化合物と尿素の脱アンモニア反応によって合成されたポリウレアが挙げられる。

前記ジアミン化合物としては、前記ポリアミドにおいて例示したジアミン類と同様の化合物を用いることができる。

前記ジイソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンにおいて例示したジイソシアネート類と同様の化合物を用いることができる。

## 【0096】

前記ポリウレアの合成に使用されるジアミン化合物、ジイソシアネート化合物等の原料は、各々1種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々2種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

## 【 0 0 9 7 】

前記油溶性ポリマーに適用可能なポリカーボネートとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ホスゲンもしくは炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル）を反応させて合成されたポリカーボネートが挙げられる。

前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて例示したジオール類と同様の化合物を用いることができる。

## 【 0 0 9 8 】

前記ポリカーボネートの合成に使用されるジオール化合物等の原料は、各々1種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々2種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

## 【 0 0 9 9 】

本発明においては、前記非イオン性の油溶性ポリマーとしては、前記例示したポリマーの中でもビニルポリマーが好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

前記油溶性ポリマーのうちビニルポリマーの具体例（P-1）～25））を以下に列挙する。括弧内の比は質量比を意味する。尚、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

- P-1) メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体（50：50）
- P-2) メチルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体（65：35）
- P-3) ブチルアクリレート-スチレン共重合体（50：50）
- P-4) ポリエチルメタクリレート
- P-5) ポリn-ブチルメタクリレート
- P-6) ポリイソブチルメタクリレート
- P-7) ポリイソプロピルメタクリレート
- P-8) ポリメチルクロロアクリレート
- P-9) ポリ（2-tert-ブチルフェニルアクリレート）
- P-10) ポリ（4-tert-ブチルフェニルアクリレート）

P-11) n-ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体  
(90:10)

P-12) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体 (70:30)

P-13) メチルメタクリレート-スチレン共重合体 (50:50)

P-14) イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体 (55:  
45)

【0101】

P-15) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-スチレン共重  
合体 (50:30:20)

P-16) 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体 (85:15)

P-17) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (65:35)

P-18) n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n-ブチルメ  
タクリレート共重合体 (35:35:30)

P-19) ジアセトンアクリルアミド-メチルメタクリレート共重合体 (50  
:50)

P-20) エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体 (70:  
30)

P-21) メチルメタクリレート-シクロヘキシルアクリレート共重合体 (5  
0:50)

【0102】

P-22) n-ブチルメタクリレート-メトキシポリエチレングリコール (n  
=4) モノメタクリレート共重合体 (75:25)

P-23) エチルメタクリレート-スチレン-メトキシポリエチレングリコー  
ル (n=9) モノメタクリレート共重合体 (65:10:25)

P-24) メチルメタクリレート-ベンジルメタクリレート-メトキシポリエ  
チレングリコール (n=23) モノメタクリレート共重合体 (20:50:30  
)

P-25) n-ブチルメタクリレート-スチレン-ポリプロピレングリコール  
モノメタクリレート (n=7) -メトキシポリエチレングリコール (n=23)

モノメタクリレート共重合体 (30 : 40 : 10 : 20)

【0103】

また、前記油溶性ポリマーのうち、縮合系ポリマーの具体例 (P-26) ~ 45) ) を以下に列挙する。括弧内の比はモル百分率比を意味する。尚、本発明に用いられる油溶性ポリマーは、以下の具体例に限定されるものではない。

P-26) トルエンジイソシアネート/エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール (50/15/35)

P-27) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/1, 3-プロパンジオール/ポリプロピレングリコール (Mw=1000) (50/45/5)

P-28) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600) /1, 4-ブタンジオール (40/10/20/10/20)

P-29) 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ジエチレングリコール/1, 6-ヘキサジオール (25/25/35/15)

P-30) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール (25/25/25/15/10)

【0104】

P-31) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール (30/20/20/15/15)

P-32) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/ネオペンチルグリコール/ジエチレングリコール (20/30/25/15/10)

P-33) テレフタル酸/イソフタル酸/1, 4-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール (25/25/25/15/10)

P-34) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸 (50/50)

P-35) テトラメチレンジアミン/アジピン酸 (50/50)

P-36) ヘキサメチレンジアミン/セバシン酸 (50/50)

P-37) N, N'-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (50/20/30)

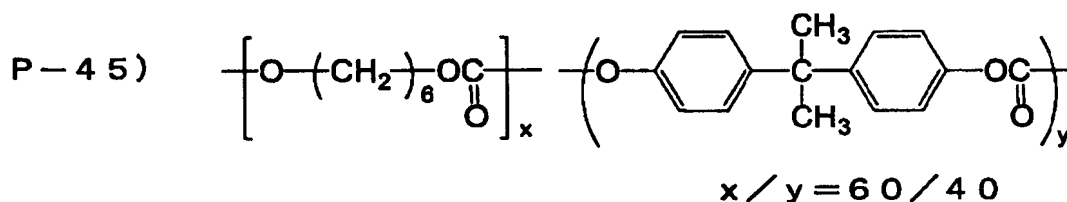
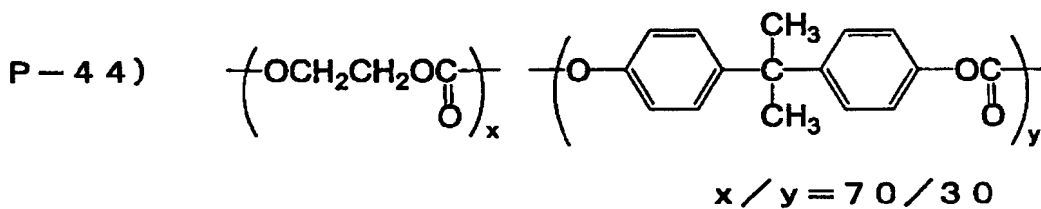
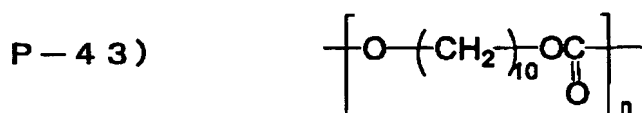
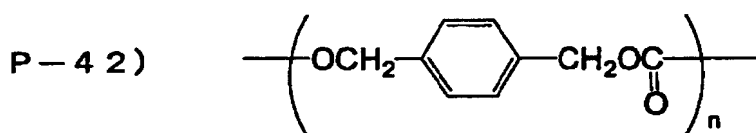
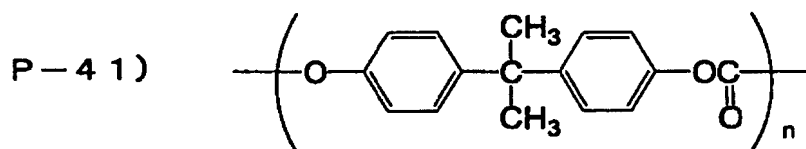
P-38) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシ  
アネート/ヘキサメチレンジアミン (30/20/50)

P-39) ノナメチレンジアミン/尿素 (50/50)

P-40) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素 (25/2  
5/50)

【0105】

【化17】



【0106】

前記油溶性ポリマーの合成に関しては、「高分子実験学（第5巻）重縮合と重付加（神原周編集、共立出版（株）発行（1980））」、「ポリエステル樹脂ハンドブック（滝山栄一郎著、日刊工業新聞社発行（1988））」、「ポリウレタン樹脂ハンドブック（岩田敬治編、日刊工業新聞社発行（1987））」、「高分子合成の実験法（大津隆行・木下雅悦 共著、化学同人発行（1972））」、特公昭33-1141号、同37-7641号、同39-5989号、同40-27349号、同42-5118号、同42-24194号、同45-10957号、同48-25435号、同49-36942号、同52-81344号、特開昭56-88454号、特開平6-340835号等の各公報に記載されている方法を用いることができる。

## 【0107】

前記油溶性ポリマーの分子量(Mw)としては、通常1000～200000であり、2000～50000が好ましい。前記分子量が200000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

## 【0108】

## —疎水性高沸点有機溶媒—

本発明において、着色微粒子は疎水性高沸点有機溶媒を含有する。前記疎水性高沸点有機溶媒は疎水性であり、且つ沸点が150℃以上である。ここで「疎水性」とは、25℃における蒸留水に対する溶解度が3%以下であることをいう。前記疎水性高沸点有機溶媒の沸点は170℃以上であるのが好ましい。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は3から12であるのが好ましく、4から10であるのがより好ましい。尚、ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

## 【0109】

前記疎水性高沸点有機溶媒としては米国特許第2,322,027号明細書等に記載の化合物を用いることができ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の疎水性高沸点有機溶媒が好ましいが、これらに限定されるものではない。

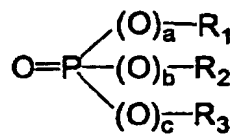
【 0 1 1 0 】

本発明に用いられる疎水性高沸点有機溶媒としては、下記式〔 S - 1 〕 から 〔 S - 9 〕 で表される化合物が特に好ましい。

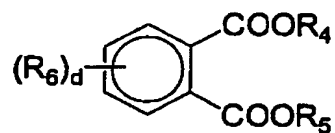
【 0 1 1 1 】

【化 18】

式〔S-1〕



式〔S-2〕

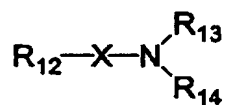


式〔S-3〕  $(\text{Ar}-\text{COO})_g-\text{R}_7$

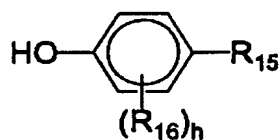
式〔S-4〕  $(\text{R}_8-\text{COO})_f-\text{R}_9$

式〔S-5〕  $\text{R}_{10}-(\text{COO}-\text{R}_{11})_g$

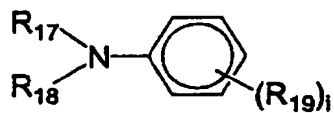
式〔S-6〕



式〔S-7〕



式〔S-8〕



式〔S-9〕  $\text{R}_{20}-\underset{\text{(O)}_j}{\overset{\parallel}{\text{S}}}-\text{R}_{21}$

【0112】

前記式〔S-1〕において $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立に、脂肪族基また



はアリール基を表わす。また、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ はそれぞれ独立に0または1を表わす。

## 【0113】

式〔S-2〕において $R_4$ 及び $R_5$ はそれぞれ独立に、脂肪族基またはアリール基を表わし、 $R_6$ はハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、 $d$ は0～3の整数を表わす。 $d$ が複数のとき、複数の $R_6$ は同じでも異なってもよい。

## 【0114】

式〔S-3〕においてArはアリール基を表わし、 $e$ は1～6の整数を表わし、 $R_7$ は $e$ 個の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

## 【0115】

式〔S-4〕において $R_8$ は脂肪族基を表わし、 $f$ は1～6の整数を表わし、 $R_9$ は $f$ 個の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

## 【0116】

式〔S-5〕において $g$ は2～6の整数を表わし、 $R_{10}$ は $g$ 個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表わし、 $R_{11}$ は脂肪族基またはアリール基を表わす。

## 【0117】

式〔S-6〕において $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基またはアリール基を表わす。Xは $-CO-$ または $-SO_2-$ を表わす。 $R_{12}$ と $R_{13}$ または $R_{13}$ と $R_{14}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。

## 【0118】

式〔S-7〕において $R_{15}$ は脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、 $R_{16}$ はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 $h$ は0～3の整数を表わす。 $h$ が複数

のとき、複数の  $R_{16}$  は同じでも異なってもよい。

【0119】

式〔S-8〕において  $R_{17}$  及び  $R_{18}$  はそれぞれ独立に、脂肪族基またはアリール基を表わし、 $R_{19}$  はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 $i$  は 0～4 の整数を表わす。 $i$  が複数のとき、複数の  $R_{19}$  は同じでも異なってもよい。

【0120】

式〔S-9〕において  $R_{20}$  及び  $R_{21}$  は脂肪族基またはアリール基を表わす。 $j$  は 1 または 2 を表わす。

【0121】

式〔S-1〕～〔S-9〕において  $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{11} \sim R_{21}$  が脂肪族基または脂肪族基を含む基であるとき、脂肪族基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいても置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等がある。

【0122】

式〔S-1〕～〔S-9〕において  $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{11} \sim R_{21}$  が環状脂肪族基、すなわちシクロアルキル基であるか、またはシクロアルキル基を含む基であるとき、シクロアルキル基は 3～8 員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等が挙げられる。

【0123】

式〔S-1〕～〔S-9〕において  $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{11} \sim R_{21}$  がアリール基またはアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

## 【0124】

式〔S-3〕、〔S-4〕、〔S-5〕において $R_7$ 、 $R_9$ または $R_{10}$ が炭化水素基であるとき、炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。

## 【0125】

以下に、式〔S-1〕～〔S-9〕で表される疎水性高沸点有機溶媒の中でも、特に好ましい疎水性高沸点有機溶媒について述べる。

式〔S-1〕において $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は各々独立して、炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3,3,5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2,3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）、またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシリル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。a、b、cはそれぞれ独立に0または1であり、より好ましくはa、b、cすべて1である。

## 【0126】

式〔S-2〕において $R_4$ 及び $R_5$ はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 $R_1$ について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1,1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1,5-ジメチルヘキシル、3,5,5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 $R_1$ について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル、4-t-オクチルフェニル、1,3,5-トリメチルフェニル、2,4,-ジ-t-ブチルフェニル、2,4,-ジ-t-ペンチルフェニル）であり、 $R_6$ はハロゲン原子（好ましくは塩素原

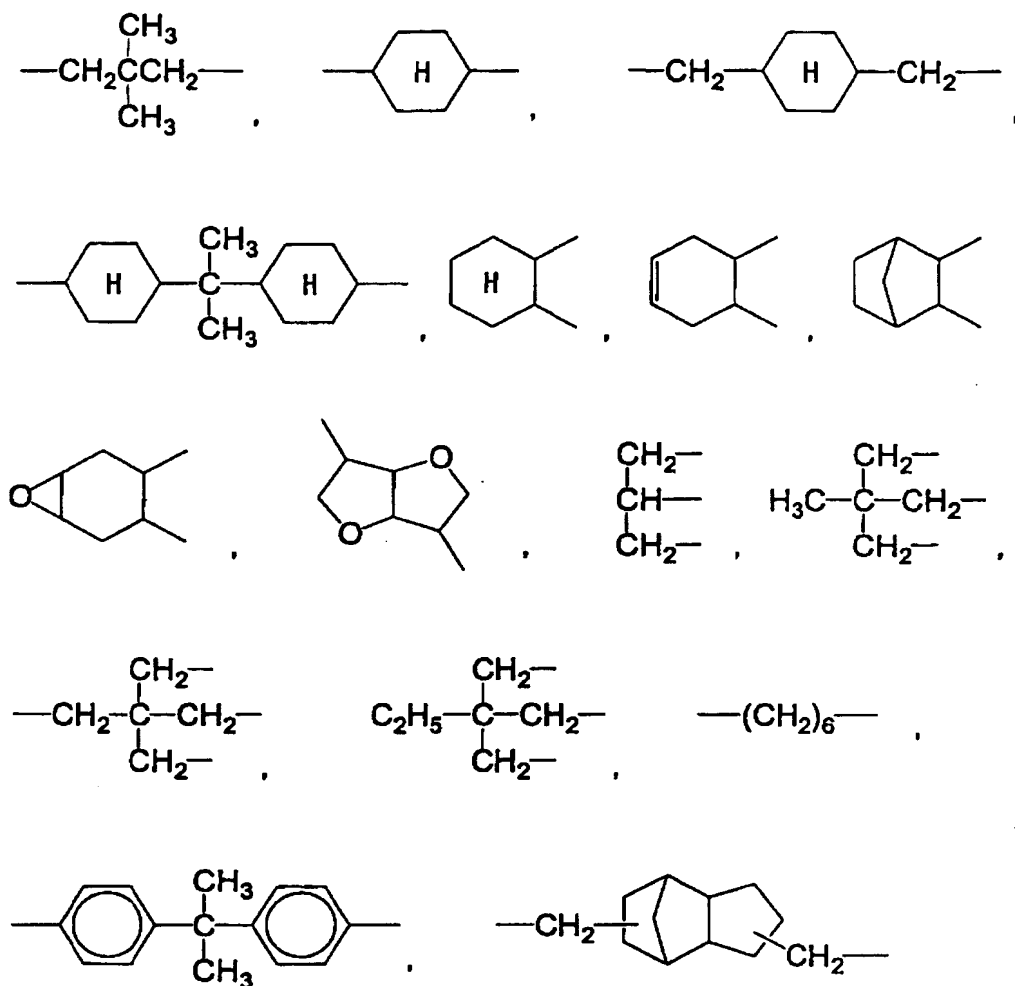
子)、C数1~18のアルキル基(例えばメチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-ドデシル)、C数1~18のアルコキシ基(例えばメトキシ、*n*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ)、C数6~18のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、*p*-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ)またはC数2~19のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル)またはC数6~25のアリールオキシカルボニル基であり、*d*は0または1である。

## 【0127】

式〔S-3〕においてArはC数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-*n*-ブトキシフェニル、1,3,5-トリメチルフェニル)であり、*e*は1~4(好ましくは1~3)の整数であり、R<sub>7</sub>は*e*個のC数2~24(好ましくは2~18)の炭化水素基〔例えば前記R<sub>4</sub>について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、

## 【0128】

【化 19】



【0129】

またはe個の炭素原子数4~24(好ましくは4~18)のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

【0130】

【化 20】



【0131】

である。

【0132】

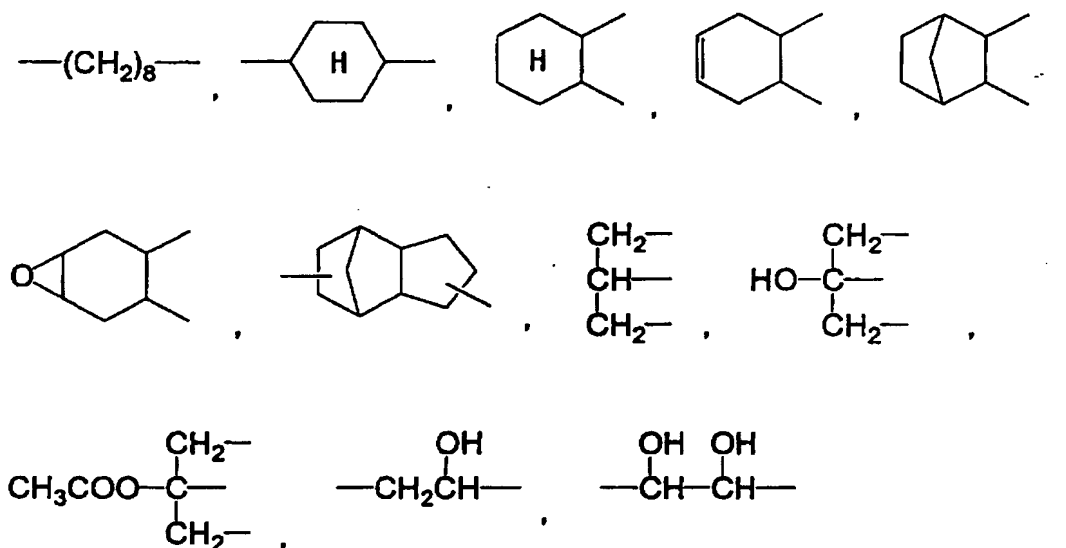
式〔S-4〕において $R_8$ はC数3～24（好ましくは3～17）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8,9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、 $f$ は1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 $R_9$ は $f$ 価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基または $c$ 価の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記 $R_7$ について挙げた基）である。

【0133】

式〔S-5〕において $g$ は2～4（好ましくは2または3）であり、 $R_{10}$ は $g$ 価の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、

【0134】

【化21】



【0135】

であり、 $R_{11}$ はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 $R_4$ について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0136】

式〔S-6〕において $R_{12}$ はC数1~20の脂肪族基〔例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル、4-*t*-オクチルフェノキシメチル、3-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)またはC数6~24 (好ましくは6~18)のアリール基(例えば前記Arについて挙げたアリール基)であり、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ はC数3~24 (好ましくは3~18)の脂肪族基(例えばイソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル)またはC数6~18 (好ましくは6~15)のアリール基(例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル)である。 $R_{13}$ と $R_{14}$ とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 $R_{12}$ と $R_{13}$ とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは-CO-または-SO<sub>2</sub>-であり、好ましくはXは-CO-である。

## 【0137】

式〔S-7〕において $R_{15}$ はC数1~24 (好ましくは3~18)の脂肪族基(例えばメチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、*t*-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数2~24 (好ましくは5~17)のアルコキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル) C数1~24 (好ましくは3~18)のアルキルスルホニル基(例えばn-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル)、C数6~30 (好ましくは6~24)のアリールスルホニル基(例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6~32 (好ましくは6~24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル)またはシアノ基であり、 $R_{16}$ はハロゲン原子(好ましくはC1)、C数1~24 (好ましくは3~18)のアルキル基(例えば前記 $R_{15}$ について挙げたアルキル基)、C数5~17のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、

C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）またはC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-tert-ブチルフェノキシ、p-tert-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは1～2の整数である。

## 【0138】

式〔S-8〕において $R_{17}$ 及び $R_{18}$ は前記 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ と同じであり、 $R_{19}$ は前記 $R_{16}$ と同じである。

## 【0139】

式〔S-9〕において $R_{20}$ 、 $R_{21}$ は前記 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ と同じである。jは1または2を表わし、好ましくはjは1である。

## 【0140】

以下に本発明において用いられる疎水性高沸点有機溶媒の具体例S-1～81を示す。

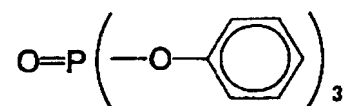
## 【0141】



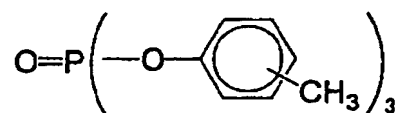
【化 2 2】

式〔S-1〕で表される化合物

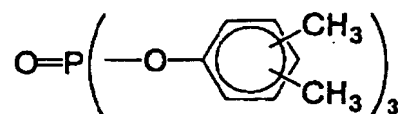
S-1



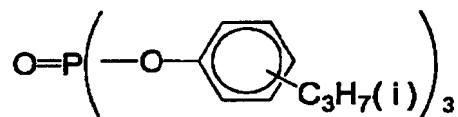
S-2



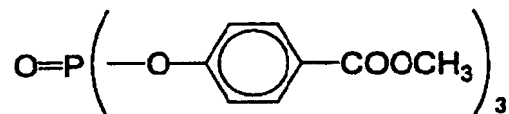
S-3



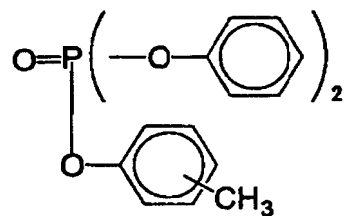
S-4



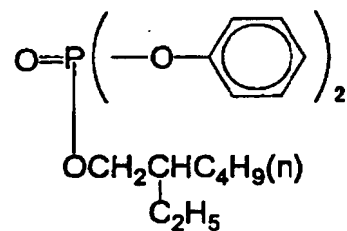
S-5



S-6

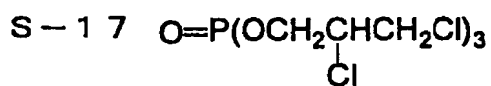
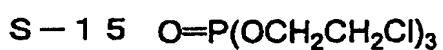
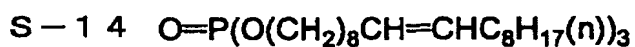
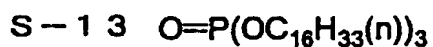
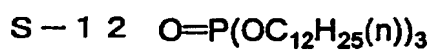
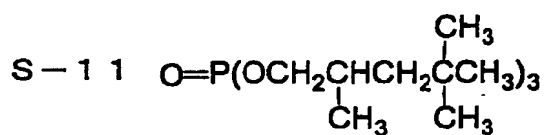
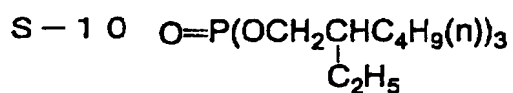
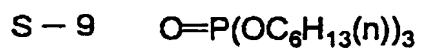
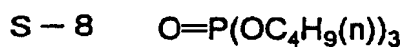


S-7



【0 1 4 2】

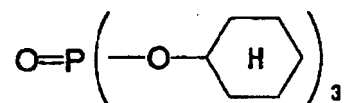
【化 2 3】



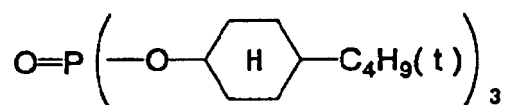
【 0 1 4 3 】

【化 24】

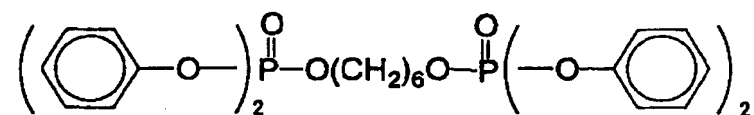
S-18



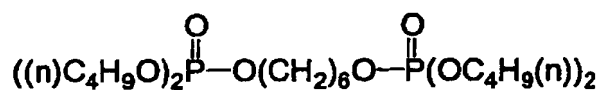
S-19



S-20



S-21



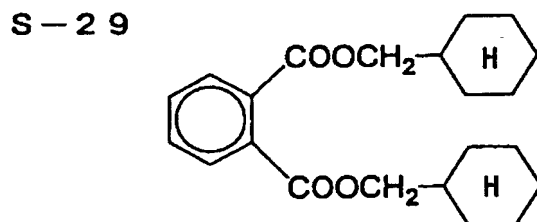
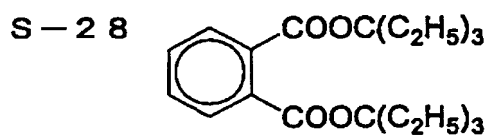
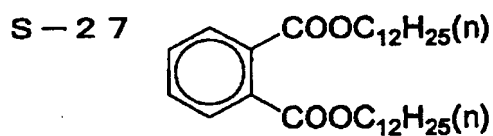
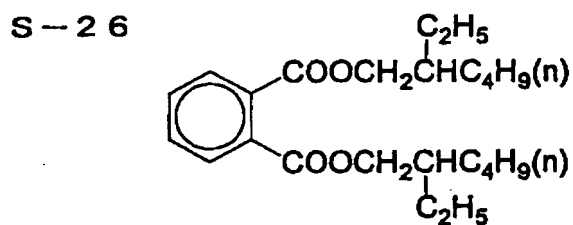
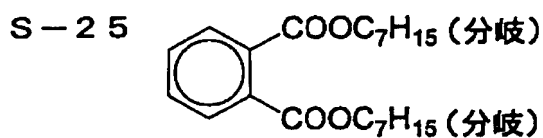
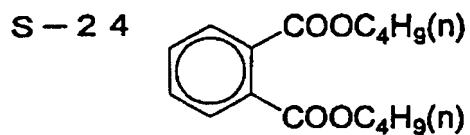
S-22  $((\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$

S-23  $(\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17}\text{---}\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_8\text{H}_{17}(\text{n}))_2$

【0144】

【化 25】

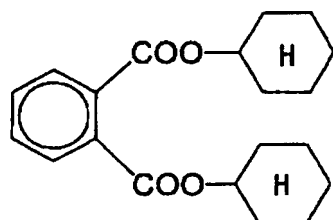
式〔S-2〕で表される化合物



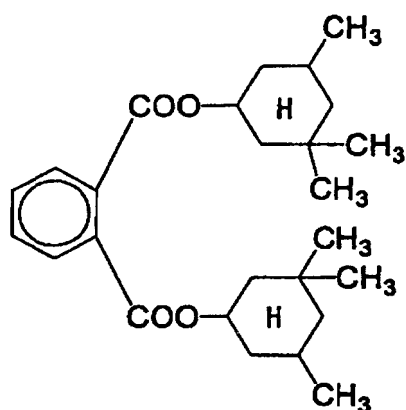
【0145】

【化 26】

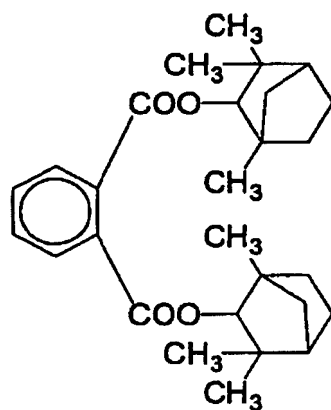
S-30



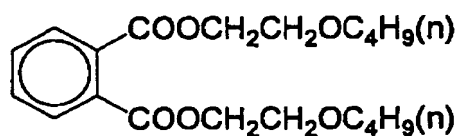
S-31



S-32



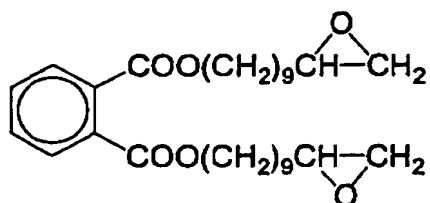
S-33



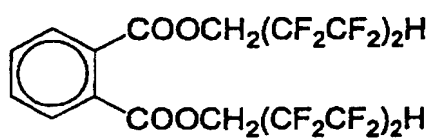
【0146】

【化 27】

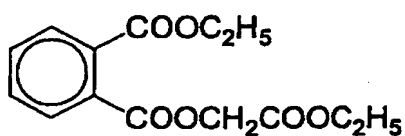
S-34



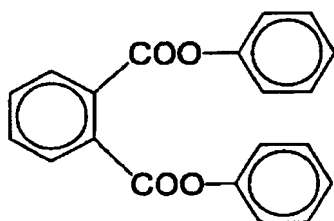
S-35



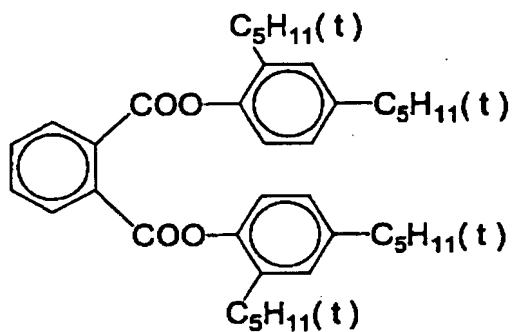
S-36



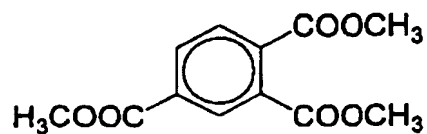
S-37



S-38



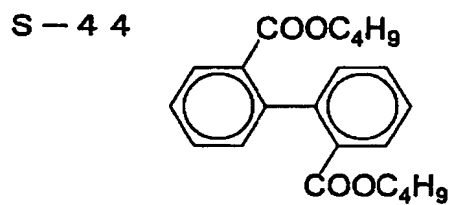
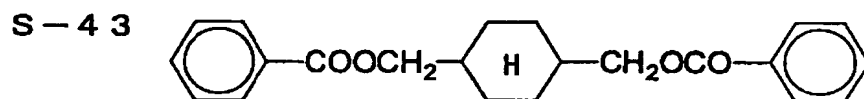
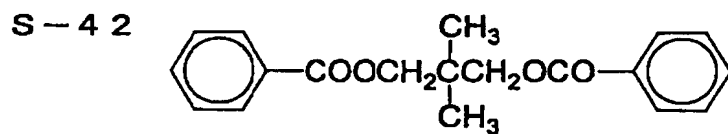
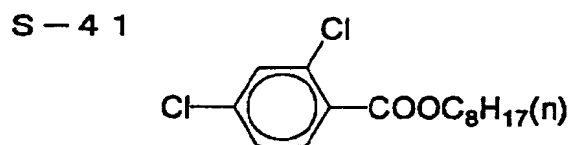
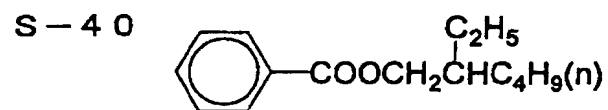
S-39



【0147】

【化 2 8】

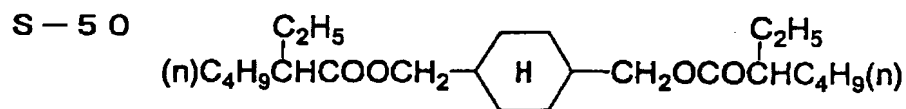
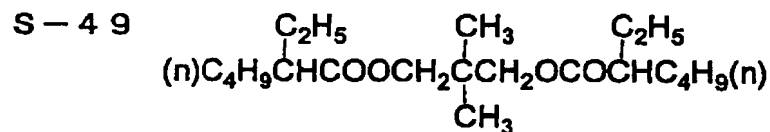
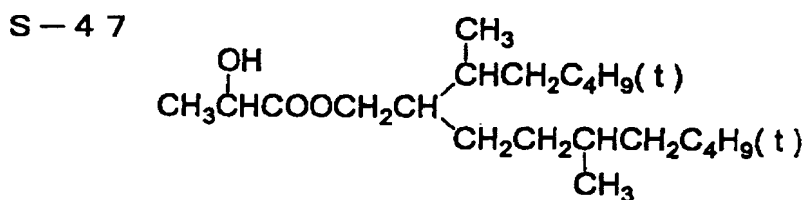
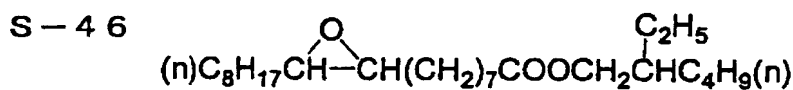
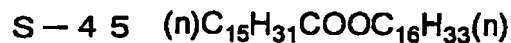
式〔S-3〕で表される化合物



【0 1 4 8】

【化 2 9】

式〔S-4〕で表される化合物

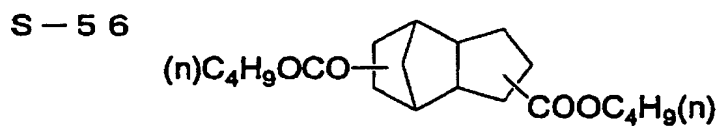
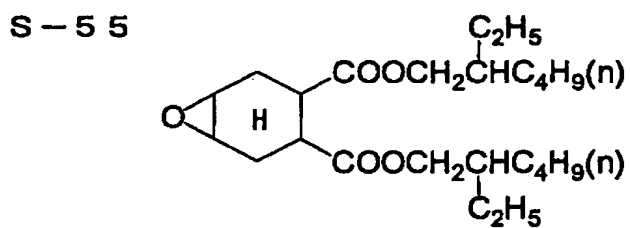
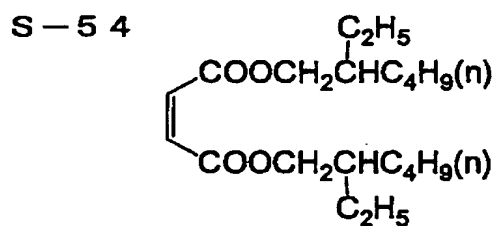
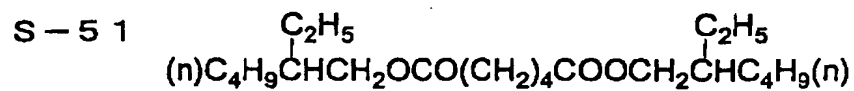


【0 1 4 9】



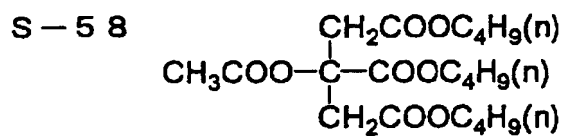
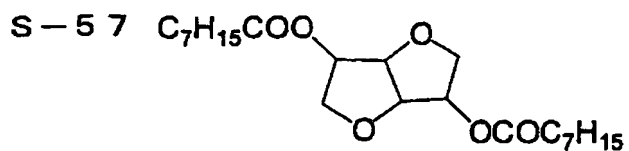
【化 30】

式〔S-5〕で表される化合物

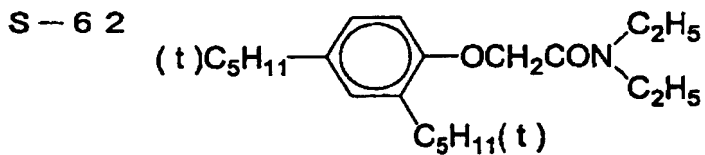
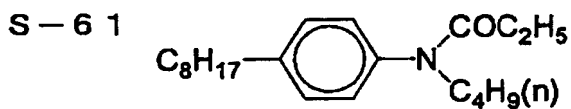
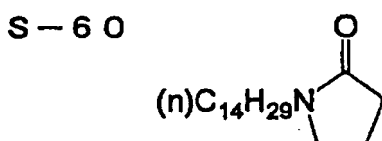
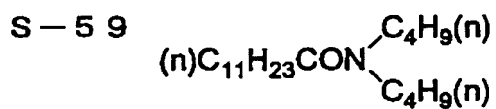


【0150】

【化 3 1】



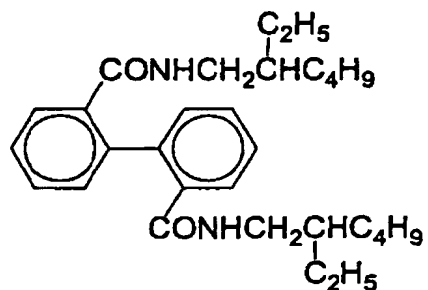
式〔S-6〕で表される化合物



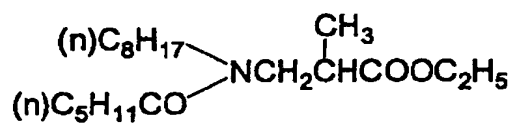
【0151】

【化 3 2】

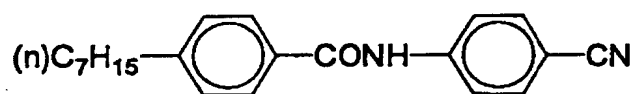
S-63



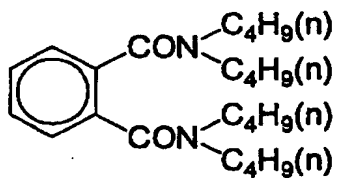
S-64



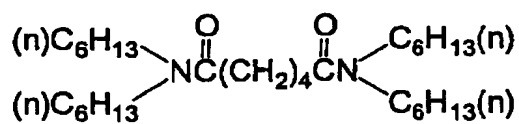
S-65



S-66



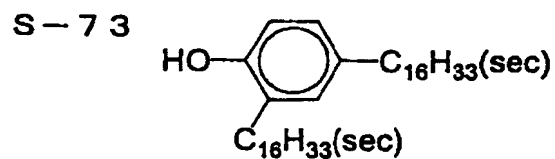
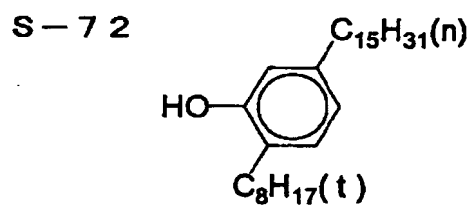
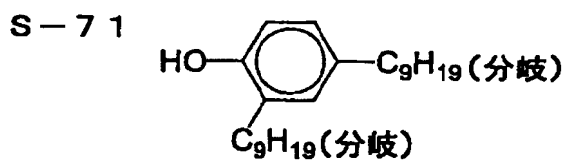
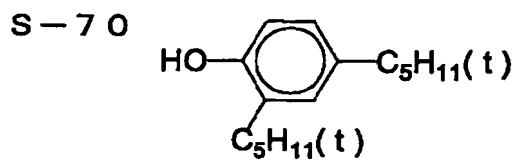
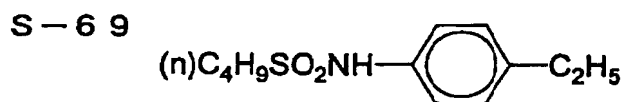
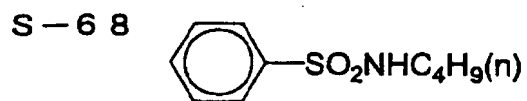
S-67



【0 1 5 2】

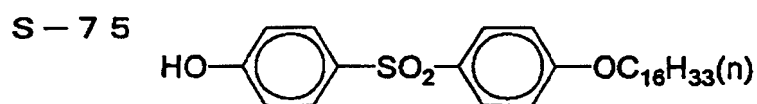
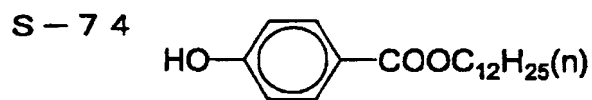
【化 3 3】

式【S-7】で表される化合物

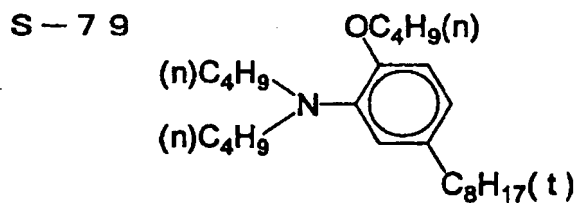
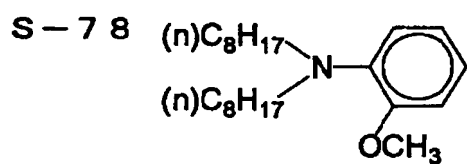
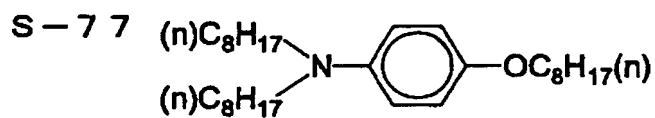
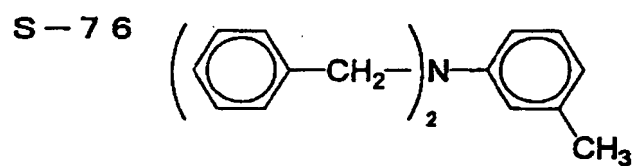


【0 1 5 3】

【化 34】



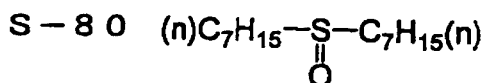
式〔S-8〕で表される化合物



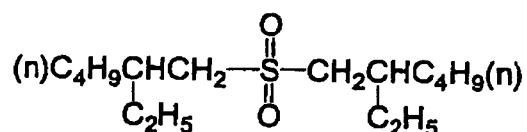
【0154】

【化 35】

式〔S-9〕で表される化合物



S-81



【0155】

本発明において、前記疎水性高沸点有機溶媒は1種類を単独で使用しても、2種以上を混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート〕して使用してもよい。

【0156】

本発明において用いられる前記疎水性高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら疎水性高沸点有機溶媒の合成方法については、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、

同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号等の各明細書、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等の各公報に記載されている。

## 【0157】

## —油溶性ポリマーを含む着色微粒子分散物の製造—

本発明の着色微粒子分散物は、油溶性染料、油溶性ポリマーおよび前記疎水性高沸点有機溶媒を含有する着色微粒子を、水性媒体中に分散してなる。具体的には、例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製し、これに前記油溶性染料および前記疎水性高沸点有機溶媒を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。

## 【0158】

前記共乳化分散は、前記疎水性高沸点有機溶媒、場合によっては低沸点有機溶媒を混合した混合溶媒に、前記油溶性ポリマーと前記油溶性染料を溶解した油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を形成することによって実施できる。共乳化分散においては、水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下する、いわゆる転相乳化法も好ましく用いられ得る。乳

化分散の際には、水相および油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、乾燥防止剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

## 【 0 1 5 9 】

乳化分散の際に使用可能な界面活性剤としては、種々のものが挙げられる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭 5 9 - 1 5 7 , 6 3 6 号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使用することができる。

## 【 0 1 6 0 】

乳化直後の安定化を図る目的で、前記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。前記水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。

## 【 0 1 6 1 】

前記共乳化分散法により、前記非イオン性の油溶性ポリマー、油溶性染料および疎水性高沸点有機溶媒を含有する着色微粒子を水系媒体に分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インク



ジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには、着色微粒子の平均粒子径を小さくするのが好ましい。具体的には、着色微粒子の体積平均粒子径は 1 0 0 n m 以下であるのが好ましく、1 n m 以上 8 0 n m 以下であるのがより好ましい。

#### 【 0 1 6 2 】

また、前記着色微粒子に粗大粒子があると、印刷性能を低下させることがある。例えば、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる場合、また詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じる場合がある等、印刷性能に悪影響を与える場合がある。従って、粗大粒子の存在割合は低いのが好ましく、インクを調製した場合に、インク 1  $\mu$  リットル中に 5  $\mu$  m 以上の粒子が 1 0 個以下、1  $\mu$  m 以上の粒子を 1 0 0 0 個以下とするのが好ましい。粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等が利用できる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前に行ってもよい。着色微粒子の平均粒子径を小さくし、且つ粗大粒子を少なくするのには、機械的な乳化装置を用いるのが有効である。

#### 【 0 1 6 3 】

前記乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。高圧ホモジナイザーは、米国特許第 4 5 3 3 2 5 4 号明細書、特開平 6 - 4 7 2 6 4 号公報等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V. GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等が使用できる。また、近年になって、米国特許第 5 7 2 0 5 5 1 号明細書に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは、本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2 0 0 0 (BEE INTERNATIONAL LTD.) が挙げられる。

## 【0164】

高压乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上が一般的であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高压ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高压ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

## 【0165】

前記疎水性高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を使用する場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点有機溶媒を除去するのが好ましい。低沸点有機溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶媒の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

## 【0166】

本発明の着色微粒子分散物において、前記油溶性ポリマーの使用量としては、前記油相を構成する前記油溶性染料と前記油溶性ポリマーと前記疎水性高沸点有機溶媒との総和に対して、1～70質量%が好ましく、2～50質量%がより好ましい。また、本発明の着色微粒子分散物において、前記疎水性高沸点有機溶媒の使用量としては、前記油相を構成する前記油溶性染料と前記油溶性ポリマーと前記疎水性高沸点有機溶媒との総和に対して、25～95質量%が好ましく、30～90質量%がより好ましく、40～85質量%が特に好ましい。

## 【0167】

## —有機溶剤—

前記着色微粒子分散物の調製に、前記疎水性高沸点有機溶媒以外に用いられる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料や前記油溶性ポリマー等の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコ

ール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

有機溶剤は単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。また前記染料やポリマーの溶解性によっては、水との混合溶媒であっても良い。

#### 【0168】

前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記油溶性ポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散が難しくなる傾向があり、2000質量部を超えると、前記有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須かつ煩雑となり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

#### 【0169】

前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子の安定性の点で後に除去されるのが好ましい。

#### 【0170】

尚、着色微粒子分散物を調製した後に、使用した前記有機溶剤は除去するのが好ましい。除去は、常圧～減圧条件で10℃～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃あるいは減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

#### 【0171】

##### —添加剤—

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含有していてもよい。

前記添加剤としては、例えば分散安定剤などが挙げられる。前記分散安定剤は、前記油相および前記水相のいずれに添加してもよいが、乳化分散が終了した後に添加するのが好ましい。前記分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニ

オン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散安定剤の添加量としては、前記油溶性染料と前記油溶性ポリマーとの合計に対し、0～100質量%であり、0～20質量%が好ましい。

【0172】

本発明の着色微粒子分散物において、前記着色微粒子は、1～45質量%含有されるのが好ましく、2～30質量%含有されるのがより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。

【0173】

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

【0174】

(インクジェット用インク及びインクジェット記録方法)

本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。

本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0175】

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。

前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0176】

前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0177】

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましく、具体例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体、が挙げられる。

これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらの乾燥防止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記乾燥防止剤の前記インクジェット用インク中の含有量としては、10～50質量%が好ましい。

#### 【0178】

前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。

#### 【0179】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤、等が挙げられる。

前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インクジェット用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

#### 【0180】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。

前記紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

#### 【0181】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。

前記酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。

前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

#### 【0182】

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリ

ウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

## 【0183】

前記pH調整剤としては、有機塩基を用いることができる。有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記pH調整剤は、インクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、前記インクジェット用インクがpH6~10となるように添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

## 【0184】

前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤が挙げられる。

尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、25~70mN/mが好ましく、25~60mN/mがより好ましい。

また、本発明のインクジェット用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

## 【0185】

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

## 【0186】

本発明のインクジェット用インクは、公知の被記録材に好適に印字等することができる。例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

前記被記録材としては、特に制限はないが、インクジェット専用紙が好ましい。

前記インクジェット専用紙としては、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平1

0-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものが挙げられる。

【0187】

また、本発明においては、前記被記録材として、前記インクジェット専用紙の外、以下の記録紙及び記録フィルムが好適に使用される。

前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と、インク受容層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層してなる。

尚、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0188】

前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなるものが挙げられる。前記パルプには、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等が添加混合されていてもよい。前記支持体は、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置を用いて形成することができる。

前記支持体としては、更に合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0189】

前記支持体の厚みとしては、10～250 $\mu$ m程度であり、坪量は10～250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

【0190】

前記支持体には、前記インク受容層を、更に必要に応じて選択した前記バックコート層を直接積層してもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。

また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。



## 【0191】

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく、前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加されているのがより好ましい。

## 【0192】

前記インク受容層は、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有する。

## 【0193】

前記顔料としては、白色顔料が好ましい。

前記白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が挙げられる。

これらの中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が特に好ましい。

前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸が特に好ましい。

## 【0194】

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、前記顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0195】

前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましく、そのためにはポリマー媒染剤が好ましい。

前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤が好適に挙げられる。これらのポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される点で好ましい。

【0196】

前記耐水化剤は、画像を耐水化させる目的で使用される。

前記耐水化剤としては、カチオン樹脂が好ましい。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。

前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

【0197】

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系

酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【 0 1 9 8 】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。

前記界面活性剤としては、特開昭 6 2 - 1 7 3 4 6 3 号、同 6 2 - 1 8 3 4 5 7 号の各公報に記載されたものが挙げられる。

尚、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。

前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。

前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭 5 7 - 9 0 5 3 号（第 8 ～ 1 7 欄）、特開昭 6 1 - 2 0 9 9 4 号、同 6 2 - 1 3 5 8 2 6 号の各公報に記載されたものが挙げられる。

【 0 1 9 9 】

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。

【 0 2 0 0 】

前記バックコート層は、白色顔料、水性バインダー、その他の成分を含有する。

【 0 2 0 1 】

前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等

が挙げられる。

【0202】

前記水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

【0203】

前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0204】

尚、前記記録紙及び記録フィルムにおける各層には、ポリマーラテックスが添加されてもよい。

前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。

前記ポリマーラテックスとしては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載されたものが挙げられる。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0205】

本発明のインクジェット記録方法において、用いる記録媒体については制限されないが、記録媒体として、支持体上にインク受容層を積層してなり、且つ前記インク受容層が白色顔料を含有する記録媒体を用いると、形成画像が高画質となるので好ましい。従来のインクでは、白色顔料等の多孔質無機顔料を含むインク受容層を設けた記録紙を用いる場合に、該記録紙への染み込み性が悪く、形成画像を手でこすると表面から染料が剥離するという問題があったが、本発明のイン

クは、染み込み性に優れているので、斯かる問題は解決されている。従って、前記記録媒体を用いると、高画質化で且つ高強度の画像を形成することができる。

#### 【0206】

本発明のインクジェット用インクは、いかなるインクジェット記録方式にも適用でき、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式、等に好適に使用される。

尚、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### 【0207】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

##### 〔実施例1〕

##### ・インクセット101の作製

前記マゼンタ染料（例示化合物M-6）8gおよび前記油溶性ポリマー（例示化合物P-5）2gを、疎水性高沸点有機溶媒（例示化合物S-2およびS-11）、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 3.75gおよび酢酸エチル 50ml中に、70℃にて溶解させた。この溶液中に、500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、得られた粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて、60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。さらに、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行い、着色微粒子分散物を得た。

#### 【0208】

得られた着色微粒子分散物に、ジエチレングリコール、グリセリン、SURFYNOL 465 (AirProducts&Chemicals社)、および尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を加え、KOH 1mol/リットルを用いてpHを9に調整することにより、インクジェット用のライトマゼンタインクを作製した。下記表1に、得られたライトマゼンタインクの作製に使用された材料の組成を示した。尚、表1の値は、インク1リットルに換算した各材料の含有量を示したものである。得られた乳化分散インクについて、着色微粒子の体積平均粒径をマイクロトラックUPA (日機装株式会社)を用いて測定したところ35nmであった。

## 【0209】

前記ライトマゼンタインクの作製において、使用する染料種、疎水性高沸点有機溶媒の量、前記油溶性ポリマーの量、SURFYNOL 465の量を下記表1に示す通りに代えて、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインクおよびブラックインクを各々作製し、6種のインクからなるインクセット101を作製した。

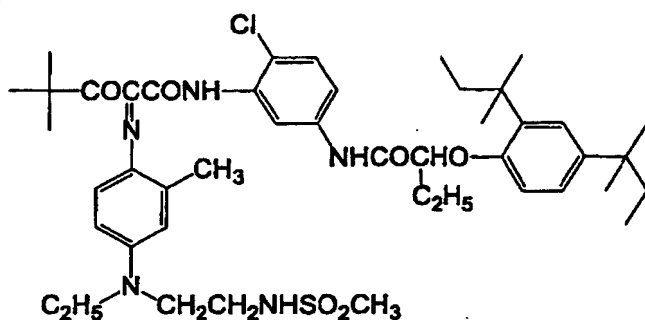
## 【0210】

【表1】

	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク
染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g
高沸点有機溶媒	S-2 3.63g S-11 6.38g	S-2 14.52g S-11 25.52g	S-2 6.75g S-11 11.9g	S-2 27.0g S-11 47.6g	S-2 19.74g S-11 34.7g	S-2 30.6g S-11 53.8g
油性性ポリマー	P-5 1.25g	P-5 5.0g	P-5 2.33g	P-5 9.3g	P-5 6.8g	P-5 10.6g
ジエチレングリコール ジエチレングリコール コハク酸ナトリウム	4.7g	18.8g	17.4g	69.6g	51.0g	79.0g
尿素	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g
グリセリン	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g
サーフイノール465	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g
トリエタノールアミン	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g
ベンゾトリアノール	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g
防腐剤 Proxel XL2	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g
体積平均粒径	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g
	35nm	38nm	37nm	43nm	45nm	49nm

【0211】

## YY-1



＜インクセット 102～113の作製＞

次に、インクセット１０１の作製において、油溶性染料、油溶性ポリマー、疎水性高沸点有機溶媒の種類や量を、下記表２～表５に示す通りに代え、インクセット１０４～１０７および１１０～１１２を作製した。尚、比較例のインクセット１０２および１０８は、実施例のインクセット１０１および１０７の作製において、前記油溶性ポリマーを添加しなかったものである。また、比較例のインクセット１０３および１０９は、実施例のインクセット１０１および１０７の作製において、疎水性高沸点有機溶媒を添加しなかったものである。さらに、油溶性染料に代えて水溶性染料を使用した比較例のインクセット１１３を、下記表６に示す配合で作製した。

【 0 2 1 3 】



【表 2】

インクセット		ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアニンインク	シアニンインク	イエローインク	ブラックインク	備考
101	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	油溶性ポリマー	P-5 1.25g	P-5 5.0g	P-5 2.33g	P-5 9.3g	P-5 6.8g	P-5 10.6g	
	体積平均粒径	35nm	38nm	37nm	43nm	45nm	49nm	
102	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	比較例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	油溶性ポリマー	-	-	-	-	-	-	
	体積平均粒径	25nm	41nm	29nm	39nm	33nm	40nm	
103	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	比較例
	高沸点有機溶媒	-	-	-	-	-	-	
	油溶性ポリマー	P-5 10.0g	P-5 40.0g	P-5 18.6g	P-5 74.6g	P-5 54.6g	P-5 84.4g	
	体積平均粒径	43nm	55nm	45nm	75nm	60nm	83nm	

【0214】

【表 3】

104	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	油性性ポリマー	P-2 1.25g	P-2 5.0g	P-2 2.33g	P-2 9.3g	P-2 6.8g	P-2 10.6g	
	体積平均粒径	38nm	39nm	35nm	46nm	38nm	52nm	
105	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	油性性ポリマー	P-15 1.0g P-24 1.0g	P-15 4.0g P-24 4.0g	P-15 1.86g P-24 1.86g	P-15 7.44g P-24 7.44g	P-15 5.44g P-24 5.44g	P-15 8.48g P-24 8.48g	
	体積平均粒径	33nm	36nm	32nm	42nm	38nm	44nm	
106	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-9/S-24	4.0g/6.0g	16.0g/24.0g	7.44g/11.2g	25.8g/38.8g	21.8g/32.6g	33.7g/50.6g	
	油性性ポリマー	P-6 1.25g	P-6 5.0g	P-6 2.33g	P-6 9.3g	P-6 6.8g	P-6 10.6g	
	体積平均粒径	33nm	35nm	39nm	48nm	42nm	51nm	

【0215】

【表 4】

インクセット	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアングリーン	シアングリーン	イエローインク	ブラックインク	備考
107	染料	MM-2 3.6g	MM-2 14.4g	CC-2 17.4g	CC-2 69.6g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	39.6g/69.6g	
	油溶性ポリマー	P-3 0.9g	P-3 3.6g	P-3 4.35g	P-3 17.4g	P-3 13.7g	
	体積平均粒径	32nm	35nm	41nm	53nm	59nm	
108	染料	MM-2 3.6g	MM-2 14.4g	CC-2 17.4g	CC-2 69.6g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	比較例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	39.6g/69.6g	
	油溶性ポリマー	—	—	—	—	—	
	体積平均粒径	29nm	33nm	40nm	63nm	57nm	
109	染料	MM-2 3.6g	MM-2 14.4g	CC-2 17.4g	CC-2 69.6g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	比較例
	高沸点有機溶媒	—	—	—	—	—	
	油溶性ポリマー	P-3 7.2g	P-3 28.8g	P-3 34.8g	P-3 139.2g	P-3 53.0g	
	体積平均粒径	38nm	43nm	49nm	93nm	65nm	

【0216】

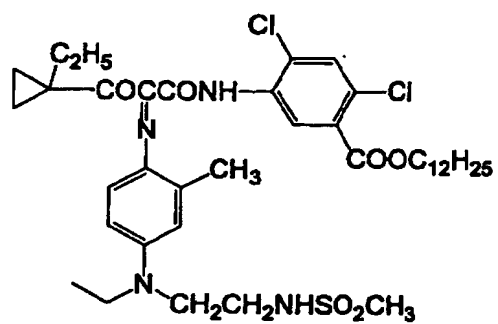
【表5】

インクセット		ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク	備考
110	染料	MM-2 3.6g	MM-2 14.4g	CC-2 17.4g	CC-2 69.6g	YY-2 26.5g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.6g/69.6g	
	油溶性ポリマー	P-4 0.72g P-23 0.72g	P-4 2.88g P-23 2.88g	P-4 3.48g P-23 3.48g	P-4 13.9g P-23 13.9g	P-4 5.3g P-23 5.3g	P-4 10.9g P-23 10.9g	
	体積平均粒径	31nm	37nm	40nm	50nm	43nm	51nm	
111	染料	MM-2 3.6g	MM-2 14.4g	CC-2 17.4g	CC-2 69.6g	YY-2 26.5g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-2/S-11	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.6g/69.6g	
	油溶性ポリマー	P-28 0.9g	P-28 3.6g	P-28 4.35g	P-28 17.4g	P-28 6.6g	P-28 13.7g	
	体積平均粒径	40nm	42nm	48nm	78nm	60nm	92nm	
112	染料	MM-3 3.6g	MM-3 14.4g	CC-3 17.4g	CC-3 69.6g	YY-2 26.5g	MM-3 6.5g CC-3 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-9/S-24	2.88g/4.32g	11.5g/17.3g	13.9g/20.9g	55.7g/83.5g	21.2g/31.8g	43.6g/65.5g	
	油溶性ポリマー	P-5 0.9g	P-5 3.6g	P-5 4.35g	P-5 17.4g	P-5 6.6g	P-5 13.7g	
	体積平均粒径	34nm	37nm	42nm	58nm	42nm	60nm	

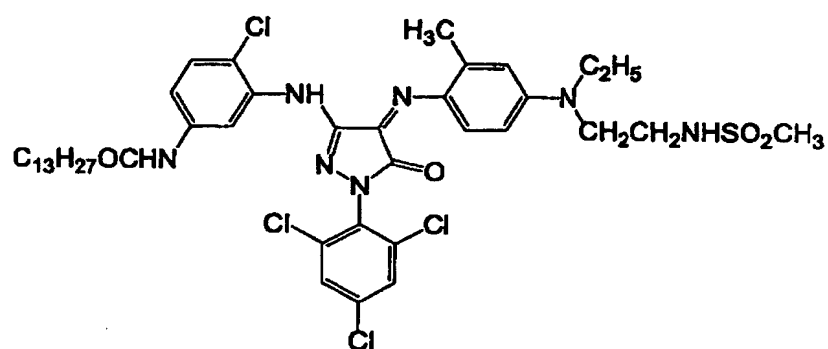
【0217】

【化 37】

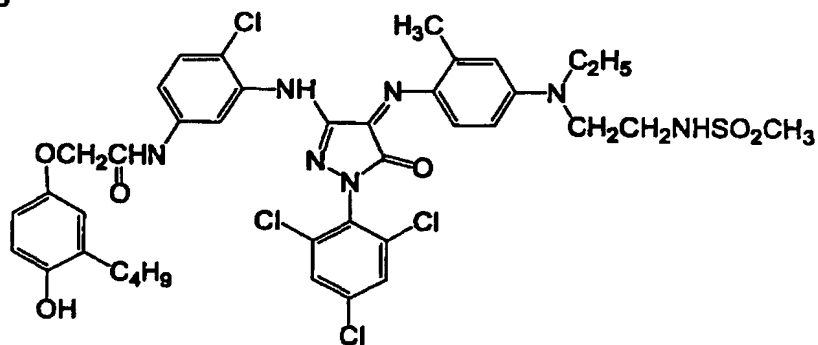
YY-2



MM-2



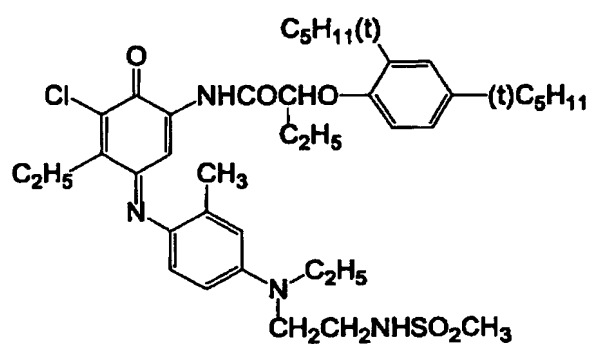
MM-3



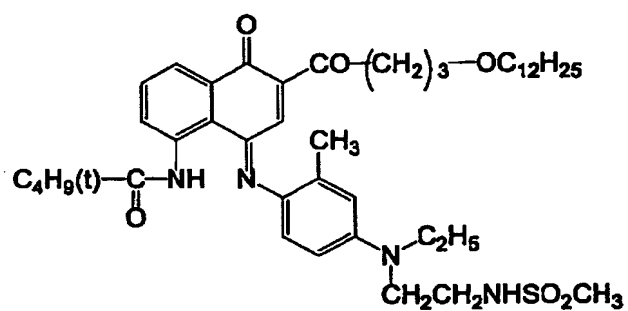
【0218】

【化 3 8】

CC-2



CC-3



【 0 2 1 9 】

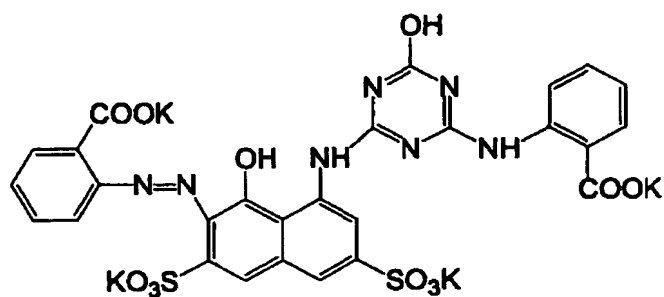
【表 6】

	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアインク	シアインク	イエローインク	ブラックインク
染料	A-1 7.0g	A-1 28.0g	A-2 8.75g	A-2 35.0g	A-3 14.7g A-4 14.0g	A-5 20.0g A-6 20.0g A-7 20.0g A-3 21.0g
ジエチレングリコール	150.0g	110.0g	130.0g	200.0g	160.0g	20.0g
尿素	37.0g	46.0g	—	—	—	—
グリセリン	130.0g	130.0g	150.0g	180.0g	150.0g	120.0g
トリエチレングリコール モノアチルエーテル	130.0g	140.0g	130.0g	140.0g	130.0g	—
ジエチレングリコール モノアチルエーテル	—	—	—	—	—	230.0g
2-ピロリドン	—	—	—	—	—	80.0g
チ-71/1-N465	10.5g	11.5g	11.1g	9.8g	—	—
チ-71/1-N TG	—	—	—	—	9.0g	8.5g
トリエタノールアミン	6.9g	7.4g	6.8g	6.7g	0.8g	17.9g
ベンゾトリアゾール	0.08g	0.07g	0.08g	0.08g	0.06g	0.06g
防腐剤 Proxel XL2	3.5g	2.5g	1.8g	2.0g	2.5g	1.8g

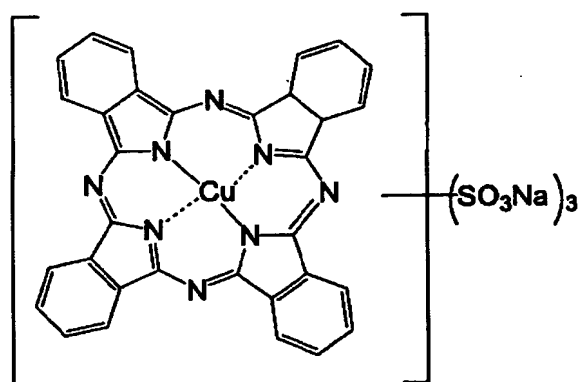
【0220】

【化 39】

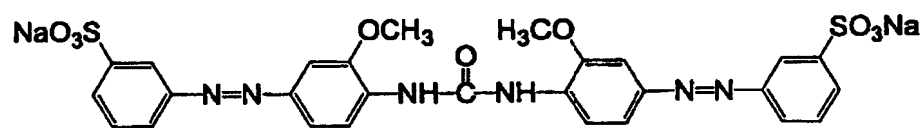
A-1



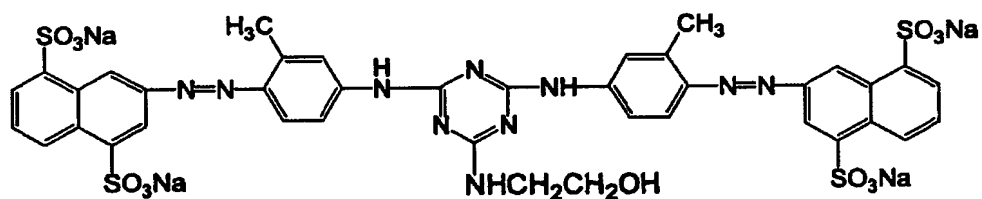
A-2



A-3



A-4

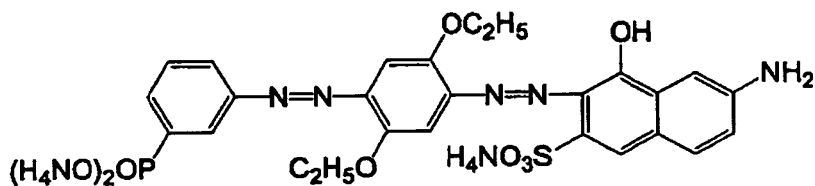


【0221】

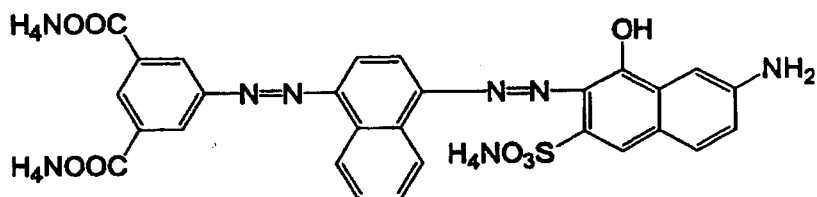


【化 40】

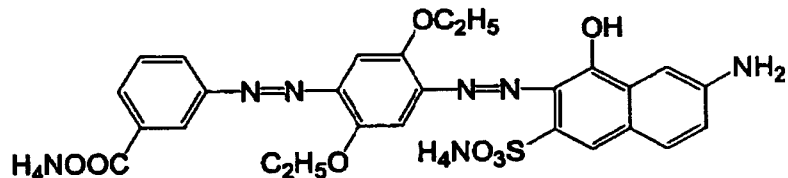
A-5



A-6



A-7



【0222】

次に、作製したインクセット101～113を、インクジェットプリンタPM670C（EPSON社製）のカートリッジに充填し、同機を用いて富士写真フイルム社製インクジェットペーパーフォト光沢紙EX（インク受容層が白色顔料を含有する記録紙）に画像を印刷し、以下の評価を行った。評価結果を下記表7および下記表8に示す。

・印字性能①評価

カートリッジをプリンタにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4用紙20枚に画像を出力し、印字の乱れを、以下の基準で評価した。

A : 印刷開始から終了まで印字の乱れがなかった。

B : 印刷開始から終了までに時々印字の乱れが発生した。

C : 印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

・印刷性能評価②

カートリッジを室温 60℃で、3日間放置した後、印刷性能①と同様にして、同様の基準で印字の乱れを評価した。

【0223】

・乾燥性評価

前記と同様に画像を印字した直後に、画像部を指で触れて、生じた汚れを目視にて評価した。下記表7中の乾燥性の欄の「○」は汚れが発生しなかったことを示す。

・細線の滲み評価

イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価した（細線の滲み評価①）。ブラックについては、マゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価を行った（細線のにじみ評価②）。下記表7中の細線の滲み①および②の欄の「○」は滲みが確認されなかったことを示し、「△」は若干の滲みが確認されたことを示す。

【0224】

・耐水性評価

同様に形成した画像を10秒間、脱イオン水に浸漬した後、画像部に発生した滲みを目視にて評価した。下記表7中の耐水性の欄の「○」は、滲みが発生しなかったことを示し、「×」は滲みが発生したことを示す。

・擦過性評価

同様に画像を印字後、30分間経時した画像について、消しゴムで擦って、画像部の濃度変化の有無を目視にて評価した。下記表7中、擦過性の欄の「A」は濃度変化がほとんど確認されない良好な結果を示し、「B」は濃度変化が確認された不良な結果を示す。

・色相の紙依存性評価

前記フォト光沢紙とPPC用普通紙に各々画像を形成し、双方の画像部の色調を比較して、色調差が少ない場合を「A」、色調差が多い場合を「B」として、

2段階で評価した。

【0225】

画像保存性については、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）およびブラック（BK）の印字サンプルを各々作成し、以下の様にして、光堅牢性および暗熱保存性について評価した。

・光堅牢性評価

印字直後の画像濃度 $C_i$ を、X-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメータを用い、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を5日間照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し、色素残存率 $C_f / C_i \times 100$ を求め評価を行った。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合を「A」、2点が80%未満の場合を「B」、全ての濃度で80%未満の場合を「C」とした。

・暗熱保存性評価

印字サンプルの画像濃度を、80~70%RHの条件下に7日間保存する前後で、X-rite 310を用いて測定し、色素残存率を求めた。色素残存率について、反射濃度が1、1.5、2の3点で評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合を「A」、2点が90%未満の場合を「B」、全ての濃度で90%未満の場合を「C」とした。

【0226】

【表 7】

インク セット	印刷 性能①	印刷 性能②	乾燥性	細線の にじみ①	細線の にじみ②	耐水性	擦過性	紙依存 性
101	A	A	○	○	○	○	A	○
102	A	B	○	○	○	○	A	○
103	A	B	○	○	○	○	B	○
104	A	A	○	○	○	○	A	○
105	A	A	○	○	○	○	A	○
106	A	A	○	○	○	○	A	○
107	A	B	○	○	○	○	A	○
108	A	B	○	○	○	○	A	○
109	A	B	○	○	○	○	B	○
110	A	B	○	○	○	○	A	○
111	A	B	○	○	○	○	A	○
112	A	B	○	○	○	○	A	○
113	A	A	○	△	△	×	A	×

【0227】

【表 8】

インクセット	光堅牢性				湿熱堅牢性			
	Y	M	C	BK	Y	M	C	BK
101	A	A	A	A	A	A	A	A
102	A	A	A	A	B	A	A	A
103	A	A	A	A	A	A	A	A
104	A	A	A	A	A	A	A	A
105	A	A	A	A	A	A	A	A
106	A	A	A	A	A	A	A	A
107	A	A	A	A	A	A	A	A
108	A	A	A	A	B	A	A	A
109	A	A	A	A	A	A	A	A
110	A	A	A	A	A	A	A	A
111	A	A	A	A	A	A	A	A
112	A	A	A	A	A	A	A	A
113	A	C	A	B	A	B	A	A

【0228】

評価結果から、実施例のインクは、印字性能が優れているとともに、耐水性、堅牢性および耐擦過性が高く、且つ紙依存性が少ないという優れた性能を有する

ことがわかった。細線を出力する場合も、細線に滲みがなく優れている。特に、油溶性染料としてM-6およびC-1を用いた場合に、極めて色再現性の優れた画像が得られることがわかった。

尚、記録紙を、EPSON社製「PM写真用紙」、およびキャノン社製「PR101」に各々代えた場合でも、同様な評価結果が得られた。

#### 【0229】

##### 〔実施例2〕

実施例1で作製したインクセット101~113を、インクジェットプリンタBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに充填し、同機を用いて富士写真フイルム社製インクジェットペーパーフォト光沢紙EX（インク受容層が白色顔料を含有する記録紙）に画像を印刷し、実施例1と同様な評価を行った。その結果、実施例1と同様な評価結果が得られた。また、記録紙を、EPSON社製「PM写真用紙」、およびキャノン社製「PR101」に各々代えた場合でも、同様な評価結果が得られた。

#### 【0230】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、取り扱い性、臭気、安全性、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れるとともに、耐水性、耐光性、インクの浸透性が良好で印字直後の汚れがなく、インク経時による染料の安定性に優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供することができる。また、本発明によれば、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起すことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙、特に写真画質用紙への浸透性に優れ、発色性・色調に優れるとともに、耐水性および耐光性にも優れた画像を形成し得るインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができる。

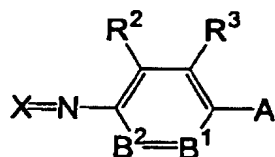
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 取り扱い性、臭気、安全性、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れる等、諸特性に優れ、水性印刷インクに好適な着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 非イオン性の油溶性ポリマー、沸点 1 5 0℃以上の疎水性高沸点有機溶媒および油溶性染料を含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなる着色微粒子分散物である。好ましくは、油溶性染料が下記一般式（I）で表されることを特徴とする前記着色微粒子分散物である。

【化 1】



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社